

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CC. FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



**CORRELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES DE
RELAJACIÓN MAGNÉTICA, LA ESTRUCTURA Y LA
MORFOLOGÍA EN MULTICAPAS DE CO-NI**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR POR Álvaro Salcedo de Diego**

Bajo la dirección de los Doctores:
Antonio Hernando
Jesús González

Madrid, 2004

ISBN: 978-84-669-1762-9

©Álvaro Salcedo de Diego, 2002

CORRELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES DE RELAJACIÓN MAGNÉTICA, LA ESTRUCTURA Y LA MORFOLOGÍA EN MULTICAPAS DE CO-NI

ALVARO SALCEDO • TESIS DOCTORAL

CORRELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES DE RELAJACIÓN MAGNÉTICA, LA ESTRUCTURA Y LA MORFOLOGÍA EN MULTICAPAS DE CO-NI

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS•DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

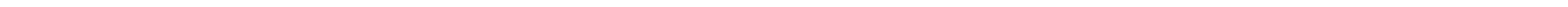


INSTITUTO DE MAGNETISMO APLICADO•LABORATORIO "SALVADOR VELAYOS"

MEMORIA PRESENTADA POR ALVARO SALCEDO DE DIEGO
PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS
POR LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

MADRID, OCTUBRE DE 2.001

a mis padres, que siempre me dieron buenos consejos



“la evolución de la cultura es sinónimo de la eliminación
del ornato en los objetos de uso diario.”

Adolf Loos en Ornamento y Delito.



AGRADECIMIENTOS

Considero que el periodo de doctorado ha sido, hasta la fecha, el más formativo de mi vida, tanto en el aspecto personal como en el intelectual. Por ello me siento muy afortunado de poder agradecer a todas las personas que han colaborado en el mismo haciéndolo posible.

En primer lugar quisiera dar las gracias al Prof. Antonio Hernando, que así desde el papel de director del Instituto de Magnetismo Aplicado como desde el de codirector de mi tesis doctoral, ha participado decisivamente en la misma, permitiéndome realizar los estudios de postgrado en dicho centro e inculcándome su pasión por la investigación.

Al Dr. Jesús González, también codirector de este trabajo, le debo su tiempo, interés y entusiasmo constantes y los numerosos consejos que han servido de base para el desarrollo de mi tesis.

A lo largo de los años que ha durado este periodo me ha sido muy grato trabajar en distintos proyectos con el resto de miembros del personal del laboratorio: el Prof. Manuel Vázquez, el Dr. Guillermo Rivero y las doctoras Pilar Marín y Patricia Crespo.

Gracias a ellos y a todas las personas que han desarrollado su investigación o trabajo diarios en el laboratorio se ha logrado un ambiente realmente magnífico, de compañerismo, de amistad y de interés mutuo en el trabajo de los demás. Esta atmósfera de colaboración ha sido uno de los pilares de la etapa de doctorado, y ha contribuido a superar los momentos frustrantes (que también los hay) en este campo interesante y enriquecedor.

En este sentido es una gran satisfacción agradecer a las personas con las que di mis primeros pasos como científico: Juanjo Freijo, Celso Prados y Juan Arcas que nunca escatimaron esfuerzos ni palabras amables para contestar a

mis numerosas preguntas. Tampoco puedo olvidarme del resto de compañeros con los que compartí muchos buenos ratos y muchas dudas: Juanma, Juanlu, José Miguel, Elena, José Alonso, Ana, Marta, Pedro, Antonio, David, María José, Amparo, Conchi, Manolo, Chen, Jorge, Blanca, María, Sergio, Dani, Mercedes, Alfredo, Curro, Leonor, Paloma y José Antonio.

Diversas personas de otras Instituciones han contribuido desinteresadamente a este trabajo aportando su saber y dedicación a mi causa: al Dr. Javier Palomares, a la Dra. Amelia Montone y al Prof. Josef Fiedler, muchas gracias.

Y por supuesto, no puedo dejar de agradecer el apoyo que siempre recibí por parte de mi familia.

Y a Jenniffer, que me ha dado tanto.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN A LA RELAJACIÓN MAGNÉTICA	1
1.2 SISTEMA DE UNIDADES	3
1.3 DATOS DE INTERÉS	4
1.4 BIBLIOGRAFÍA	8

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 PULVERIZACIÓN CATÓDICA	11
2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	24
2.3 MAGNETOMETRÍA	27
2.4 MICROSCOPIA AUGER DE BARRIDO	36
2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	36
2.6 BIBLIOGRAFÍA	41

CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	43
3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTO ÁNGULO	45
3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE BAJO ÁNGULO	47

3.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA	50
3.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN	54
3.6 ESPECTROMETRÍA EELS	64
3.7 CONCLUSIONES	67
3.8 BIBLIOGRAFÍA	68
 CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	
4.1 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA A TEMPERATURA AMBIENTE	69
4.2 VISUALIZACIÓN DE DOMINIOS POR EFECTO KERR	78
4.3 MAGNETORRESISTENCIA	80
4.4 BAJAS TEMPERATURAS	82
4.5 CONCLUSIONES	92
4.6 BIBLIOGRAFÍA	93
 CAPÍTULO 5: RELAJACIÓN MAGNÉTICA	
5.1 RELAJACIÓN COLECTIVA	95
5.2 RELAJACIÓN LOCAL	106
5.3 RELAJACIÓN MIXTA	110
5.4 RELAJACIÓN EN LA MAGNETORRESISTENCIA	112
5.5 CONCLUSIONES	114
5.6 BIBLIOGRAFÍA	115
 CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES GENERALES	
	117

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN A LA RELAJACIÓN

Se conoce como relajación magnética, viscosidad magnética o desimanación térmicamente activada a la variación de la imanación con el tiempo, medida a temperatura y campo aplicado constantes [PRE 35]. El estudio de la relajación tiene mucho interés por dos motivos fundamentales:

- es crucial a la hora de determinar la estabilidad temporal de las grabaciones magnéticas [SHA 94]. Este fenómeno se pone de manifiesto de forma evidente a medida que los avances en materiales de grabación consiguen tamaños de bit cada vez más pequeños.
- ayuda a la comprensión acertada de los procesos de desimanación presentes en varios problemas, como por ejemplo, el origen de la coercitividad [TAY 94].

La fenomenología de la relajación se enmarca convencionalmente en el modelo de dos niveles: un sistema se encuentra en un estado metaestable (la remanencia, por ejemplo) y debe transitar hacia un estado estable de menor energía.

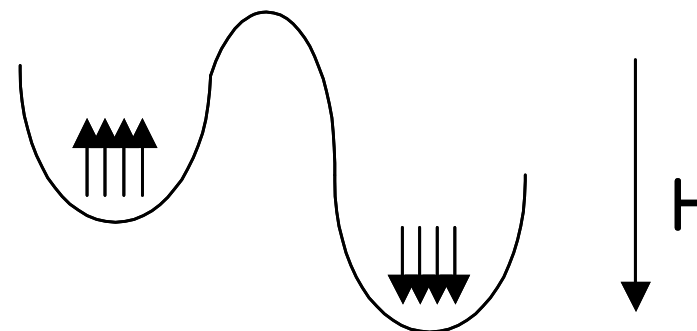


Fig 1.1, representación esquemática del modelo de dos niveles.

Impidiendo el paso de un mínimo al otro se encuentra una barrera de energía (originada por la anisotropía). Para franquear dicha barrera el sistema necesita un aporte de energía que puede ser Zeeman, es decir campo aplicado en

el sentido de la desimanación, o proveniente de fluctuaciones térmicas. El primer caso corresponde a la coercitividad y el segundo a la relajación, pero a temperatura finita ambos casos coexisten.

Siguiendo con el tratamiento convencional de la relajación, se postula que el franqueo de las barreras energéticas es un proceso local y activado térmicamente, gobernado por tanto por la cinética de Arrhenius [STR 94]. La vida media en el estado metaestable, \bar{t} , viene dada por la expresión:

$$\bar{t} = \tau_0 e^{\frac{\Delta}{kT}} \quad \text{ec 1.1}$$

siendo τ_0 el tiempo de relajación mínima correspondiente a la precesión de un momento magnético en presencia de un campo (del orden de 10^{-11} segundos) y Δ la altura de la barrera. Para sistemas con propiedades distribuidas se sigue fácilmente [GRA 81, OSS 84, MAR 88, SHA 89] que la evolución de la imanación se describe como,

$$M = M_0 + S \ln t \quad \text{ec 1.2}$$

S es conocida como viscosidad y da cuenta de la distribución de barreras energéticas del sistema. Depende además de las condiciones (H y T) a las que se realiza la medida.

Para sistemas homogéneos aparecen en la literatura relajaciones que siguen exponenciales decrecientes [PAU 95, CAN 93].

Este tratamiento nos lleva, pues, a esperar una dependencia logarítmica (o exponencial) de la imanación, que se manifiesta en numerosos sistemas. Sin embargo se basa en la asunción de que los únicos mecanismos presenten en la desimanación sean la rotación coherente o el desenganche de paredes rígidas. Ciertos trabajos recientes ya hacen hincapié en la necesidad de introducir más términos energéticos en la descripción del sistema y presentan resultados tanto experimentales [SUR 98, LED 94, KIR 88] como simulacionales [GON 95] de la desviación de la relajación respecto del comportamiento logarítmico. Particularmente notable es la aparición de un “tiempo de

espera”, es decir, un lapso de tiempo en el que el sistema no evoluciona y que, evidentemente, no se corresponde con la descripción logarítmica ni con la exponencial.

En esta memoria mostraré un tipo de relajación [GON 99], desconocido hasta la fecha, y que implica necesariamente la evolución colectiva del sistema.

Asimismo, y a tenor de los resultados presentados en esta memoria se pone de manifiesto la necesidad de introducir un nuevo formalismo para la descripción de la fenomenología de la relajación magnética.

1.2 SISTEMA DE UNIDADES

Generalmente, los libros de magnetismo destinan uno de sus primeros capítulos a las unidades dado que no es un tema trivial.

En el sistema internacional tanto **H** como **M** se miden en A/m mientras que **B** = $\mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ se mide en T, siendo $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m.

En el sistema cgs **H** se mide en Oe y **B** = **H** + 4π **M** en gauss. La equivalencia entre sistemas es la siguiente:

$$1 \text{ Oe} = 79,6 \text{ A/m.}$$

$$1 \text{ T} = 10^4 \text{ G.}$$

Otro dato a tener en cuenta es que los magnetómetros empleados en este trabajo no miden directamente la imanación sino el momento magnético, **m**, (en emu) por lo que esta magnitud necesita ser convertida para obtener valores de imanación.

$$\mathbf{M} \text{ (G)} = 4\pi \mathbf{m} \text{ (emu)} / V \text{ (cm}^3\text{)}.$$

En el caso de las multicapas es difícil obtener valores libres de error tanto del espesor, como de las dimensiones laterales, ya que a menudo se miden fragmentos irregulares. Evidentemente, tampoco se puede calcular el volumen a partir de la masa y la densidad como se hace con otro tipo de muestras.

Por tanto, he adoptado para la realización de este trabajo, las magnitudes que resultan *naturales* para el uso de los equipos de medida, es decir, el campo magnético **H** en Oe y el momento magnético **m** medido en emu.

1.3 DATOS DE INTERÉS

En este apartado pretendo compendiar los valores de las propiedades intrínsecas del sistema Co-Ni.

1.3.1 PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DE TRANSPORTE

Propiedades extraídas de [BOZ 51].

Tabla I. Propiedades de Co y Ni.

	Ni (ccc)	Co (HCP)	Co (ccc)
T_C	627 K	1360 K	1388 K
$\mu_0 M_S$ (0 K)	0,65 T	1,80 T	1,83 T
$\mu_0 M_S$ (298 K)	0,62 T	1,79 T	1,82 T
ρ	6,8 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	6,34 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	

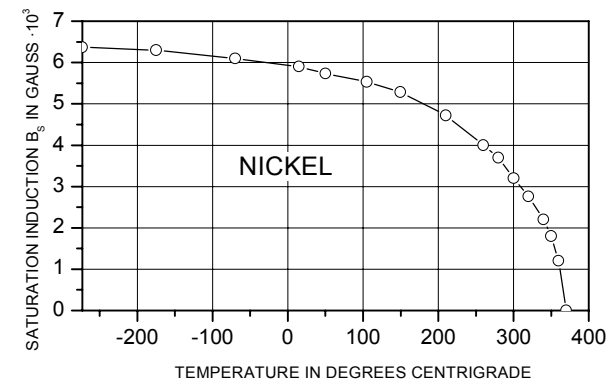
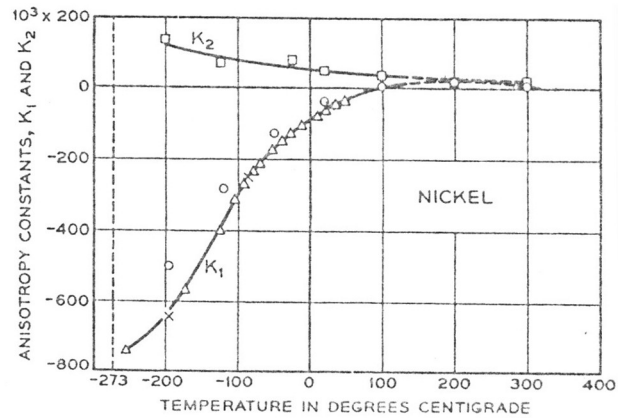
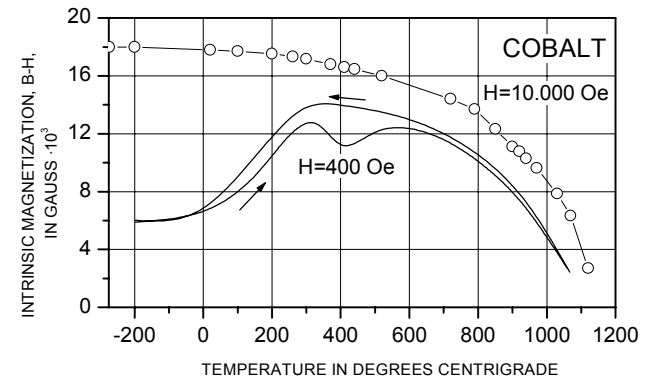
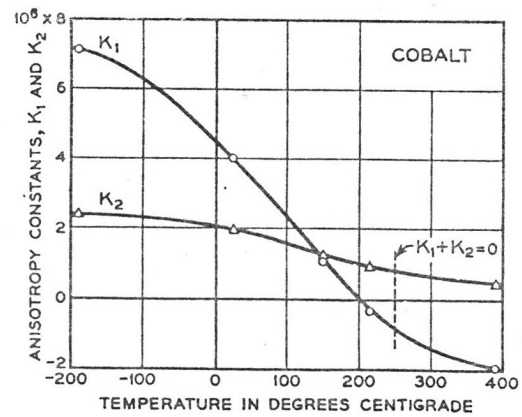


Fig 1.2, evolución térmica de las constantes de anisotropía de Co y Ni.

Fig 1.3, evolución térmica de la imanación de saturación de Co y Ni.

I.3.2 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Posición de las reflexiones en difracción de rayos X (Tablas II, III y IV):

Co (CCC). Parámetro de red $a = 3.5447 \text{ \AA}$.

2 θ (grados)	INTENSIDAD	HKL
44,216	100	(111)
51,522	40	(200)
75,852	25	(220)
92,224	30	(311)
97,657	12	(222)

Co (HCP). Parámetro de red $a = 2.505 \text{ \AA}$.

2 θ (grados)	INTENSIDAD	HKL
41,683	20	(100)
44,762	60	(002)
47,568	100	(101)

75,939	80	(110)
84,195	80	(103)
90,619	20	(200)
92,537	80	(112)
94,733	60	(201)
98,734	20	(004)

Ni (CCC). Parámetro de red $a = 3.5238 \text{ \AA}$.

2 θ (grados)	INTENSIDAD	HKL
44,507	100	(111)
51,846	42	(200)
76,370	21	(220)
92,944	20	(311)
98,446	7	(222)

Diámetro de los anillos de difracción electrónica [EMI 98] para un voltaje de 200 kV y longitud de cámara de 820 mm (Tablas V, VI y VII):

Co (CCC).

D (mm)	INTENSIDAD	HKL
10,0513	100	(111)
11,6065	49	(200)
16,4153	31	(220)
19,2497	35	(311)
20,1061	10	(222)

Co (HCP).

D (mm)	INTENSIDAD	HKL
9,4877	17	(100)
10,7549	73	(101)
13,8791	100	(102)
16,4349	50	(110)
17,9144	13	(103)

18,9783	2	(200)
19,6429	10	(201)
20,2609	7	(004)

Ni (CCC).

D (mm)	INTENSIDAD	HKL
10,1090	100	(111)
11,6730	50	(200)
16,5094	32	(220)
19,3601	36	(311)
20,2214	10	(222)

I.4 BIBLIOGRAFÍA

[PRE 35] F. Preisach, Z. Phys. **94**, 277 (1935).

[SHA 94] M.P. Sharrock, J. Appl. Phys. **76**, 6413 (1994).

[TAY 94] D.W. Taylor, V. Villas-Boas, Q.Lu, M.F. Rossignol, F.P. Missell, D. Givord, S. Hirosawa, J. Magn. Magn. Mater. **130**, 225 (1994).

[STR 94] R. Street y S.D. Brown, J. Appl. Phys. **76**, 6386 (1994).

[GRA 81] K. O'Grady, R.W. Chantrell, J. Popplewell y S.W. Charles, IEEE Trans. On Magn. **MAG-17**, 2945 (1981).

[OSS 84] S.B. Osseoff, D. Clark, S. Schultz y S. Strikmann, IEEE Trans. On Magn. **MAG-21**, 757 (1984).

[MAR 88] J.C.G. Martínez, F.P. Missell y F.J.G. Landgraf, J. Magn. Magn. Mater. **73**, 267 (1988).

[SHA 89] M.P. Sharrock, IEEE Trans. On Magn. **MAG- 25**, 4374 (1989).

[PAU 95] C. Paulsen, J.G. Park, B. Barbara, R. Sessoli y A. Caneschi, J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995).

[CAN 93] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli y M.A. Novak, Nature **305** (1993).

[SUR 98] G. Suran, J.I. Aurnadas, M. Ciria, C. de la Fuente, M. Rivoire, O.A. Chubykalo y J.M. González, Europhys. Lett. **41** (1998).

[LED 94] M. Lederman, S. Schultz y M. Ozaki, Phys. Rev. Lett. **73**, 1986 (1994).

[KIR 88] R.D. Kirby, J.X. Shen, R.D. Hardy y D.J. Sellmeyer, Phys. Rev. B **49**, 10810 (1988).

[GON 95] J.M. González, R. Ramírez, R. Smirnov-Rueda y J. González, Phys. Rev. B **52** (1995).

[GON 99] J.M. González, A. Salcedo, F. Cebollada, J.J. Freijo, J.L. Muñoz y A. Hernando, Appl. Phys. Lett. **75** (1999).

[BOZ 51] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Ed. Van Nostrand (1951).

[EMI 98] Electron Microscopy Image Simulation, <http://cimesg1.epfl.ch/CIOLS/>

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo describo las técnicas experimentales empleadas para la fabricación y posterior caracterización magnética y estructural de las muestras.

Comienzo con una visión general de las técnicas de deposición de películas delgadas para pasar a centrarme en la pulverización catódica.

A continuación recorro distintas técnicas magnetométricas y estructurales incluyendo la descripción de la preparación de muestras para microscopía electrónica.

2.1 PULVERIZACIÓN CATÓDICA

Nadie puede dudar hoy de la importancia que ha adquirido la fabricación de muestras en forma de película delgada. El desarrollo de las técnicas de crecimiento y de múltiples aplicaciones de las mismas ha llevado a que actualmente

estos materiales supongan un mercado anual de miles de millones de dólares (se calcula que sólo los medios de grabación magnética mueven 50.000 millones de dólares [TOI 00]).

Pero son mucho más numerosas y variadas las aplicaciones de este tipo de materiales: se emplean en la fabricación tanto de recubrimientos de cuchillas de afeitado desechables como de dispositivos electrónicos miniaturizados [HER 95].

La posibilidad de crecer materiales con dimensiones en la escala de los nm ha planteado la investigación de nuevos e interesantísimos problemas que se derivan de dos características fundamentales:

- la relación superficie-volumen es mucho mayor que en un material masivo dado que el espesor de las películas es siempre inferior al micrómetro.
- el proceso de fabricación da lugar a estructuras y microestructuras diferentes de las del material masivo y que modifican sustancialmente su comportamiento.

2.1.1 TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Son múltiples las técnicas actualmente existentes para la fabricación de películas delgadas. La división más intuitiva viene dada por la naturaleza de los procesos que intervienen. Así, las clasifico en técnicas físicas y químicas.

Técnicas físicas:

-**evaporación**: se calienta un material hasta su evaporación y se condensa sobre un sustrato refrigerado. No necesita de elevados valores de vacío y se utiliza, por ejemplo, para hacer metalizaciones en muestras de microscopía electrónica de barrido.

-**epitaxia de haces moleculares (*mbe*)**: es una variación de la anterior, generalmente en ambientes de ultra-alto vacío, en la que la evaporación se realiza en pequeñas células y el material sale muy colimado en dirección al sustrato. Se consiguen ritmos de crecimiento muy lentos (del orden del Å

por minuto) que posibilitan un control muy elevado de la de la película depositada.

- **pulverización catódica o *sputtering***: la extracción del material del blanco se consigue por bombardeo de iones acelerados contra el mismo. Se obtiene un plasma a una presión cercana a 10^{-3} mbar.

-**ablación láser**: en este caso es un láser pulsado de alta potencia el que comunica la energía para la extracción de material. A diferencia del *mbe* o del *sputtering*, esta técnica permite arrancar clusters de un tamaño relativamente grande.

-**deposición por haz de iones**: existen dos alternativas. La primera consiste en la deposición directa de un haz de iones de la composición deseada sobre un sustrato. El haz de iones se mantiene a baja energía (100 eV). La segunda es similar a la pulverización catódica ya que se basa en un gas noble ionizado que se acelera con energías del orden de keV contra un blanco. A consecuencia de la colisión se extraen átomos del material que se depositan en un sustrato. En ambos casos la generación del haz de iones se realiza mediante impacto de electrones en un plasma de bajo potencial.

Técnicas químicas:

-electrolisis: es el método tradicional basado en una reacción química en una disolución salina. A pesar de ser una técnica con más de un siglo de antigüedad no sólo se sigue empleando hoy en día en procesos como el galvanizado, sino que es capaz de fabricar materiales de última generación como son los nanohilos y los microtubos [SIN 00]. Sin embargo no permite gran control de la calidad o espesor de la película depositada ya que la velocidad de deposición es del orden del micrómetro por minuto.

-deposición química en fase vapor (CVD): es un proceso de síntesis en que los reactantes en fase vapor reaccionan para dar lugar a una película sólida. Es un sistema de fabricación muy empleado ya que permite la deposición con gran pureza y perfección cristalina de un elevado número de elementos y compuestos a temperaturas relativamente bajas.

En volumen de negocio, probablemente sea la CVD la técnica más empleada, ya que es la que se usa en la fabricación del

silicio. Sin embargo, se puede considerar que el sputtering es la técnica más versátil ya que tiene gran aplicación industrial (se emplea en la fabricación de un elevado número de productos como discos duros, recubrimientos en herramientas mecánicas, etc.) así como para la fabricación de muestras para investigación básica. En el punto siguiente describo las características generales de esta técnica que explican el porqué de su versatilidad.

2.1.2 CARACTERISTICAS GENERALES DE LA TECNICA

Como he mencionado brevemente en el punto anterior, la pulverización catódica consiste en la extracción de átomos de un blanco por transferencia de momento de iones de un gas que son acelerados mediante un campo electromagnético. El proceso es particularmente eficaz porque con la colisión, además de los átomos que se depositan y forman la película, son arrancados electrones que ionizan nuevos átomos del

gas que colisionan contra el blanco dando lugar a una descarga luminiscente (plasma automantenido).

Mediante *sputtering* se pueden depositar todo tipo de materiales conductores o aislantes, ferromagnéticos o no, compuestos u homogéneos sobre cualquier tipo de sustrato teniendo en cuenta que el proceso tiene lugar en vacío y que debido a las colisiones se libera energía que provoca que la temperatura durante la deposición supere los 50° C en el interior de la cámara.

En la figura 2.1 muestro un esquema simplificado de la estación de pulverización catódica utilizada en este trabajo. A continuación paso a describir sus componentes principales.

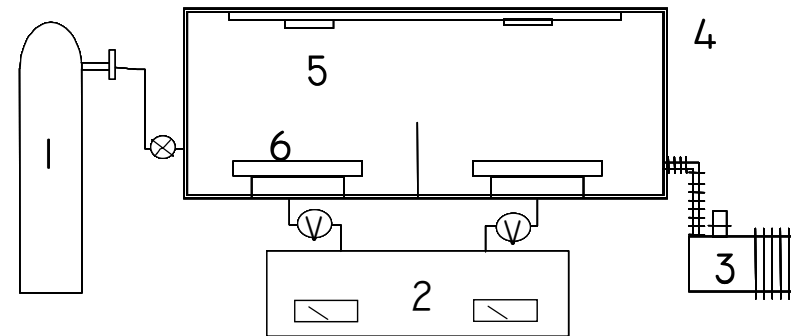


Fig 2.1, esquema del equipo de pulverización catódica.

1. Gas de descarga, en general Ar. Se introduce en la cámara de vacío mediante una válvula de aguja operada por medio de un tornillo micrométrico que permite controlar de manera precisa la presión del gas. Las presiones empleadas son típicamente del orden de 10^{-3} mbar.
2. Conjunto de fuentes de alta tensión que polariza el blanco. Permite la aplicación de voltajes negativos continuos o de radiofrecuencia en función del tipo de

deposición que se quiera llevar a cabo. También se pueden emplear para polarizar el sustrato.

3. Sistema de bombeo. El proceso de *sputtering* se realiza en alto vacío previo (presión inferior a 10^{-5} mbar), de hecho el nombre proviene de *sputter*, onomatopeya inglesa que se refiere al ruido que hacen las bombas al evacuar. Generalmente el sistema de vacío consta de dos bombas. Una primera rotatoria que permite llegar hasta los 10^{-2} mbar, presión a partir de la cual puede comenzar a funcionar la secundaria: una bomba turbomolecular o una iónica.
4. Cámara de vacío. Dependiendo del diseño y tecnología empleada se pueden construir cámaras de alto o ultra-alto vacío. Alto vacío se considera hasta 10^{-7} mbar y se usan juntas tóricas de Vitón como cierre. Las cámaras de ultra-alto vacío se construyen en acero y se cierran mediante juntas de Cu. Dentro de la misma, los distintos blancos se encuentran separados por un tabique que impide la contaminación cruzada o deposito del material de un blanco sobre otro. La

cámara cuenta también con un obturador gracias al cual se puede proteger al sustrato.

5. El blanco debe ser un material de gran pureza ya que de la composición del mismo depende la de la película. El blanco se fija sobre un electrodo (cátodo) que debe estar refrigerado ya que la colisión de los iones libera mucho calor. Se estima que sólo un 1% de la energía incidente se invierte en la eyección de material, un 75% se pierde en forma de calor y el resto es disipado por electrones secundarios [VOS 78]. Es primordial el aislamiento eléctrico del blanco respecto del resto de la cámara (que suele estar conectada a tierra), pues de otra forma los iones del gas de descarga se acelerarían y colisionarían contra la misma. Como mostraré en un apartado posterior, un sistema de imanes en torno al blanco (magnetron) da lugar a procesos de mayor eficacia.
6. Sustratos. El sustrato es el material sobre el que se deposita la película y se coloca en una lámina metálica enfrentada a los blancos. Esta lámina debe tener un

mecanismo que permita el movimiento de los mismos sobre el blanco si se desea un sistema versátil en el que se puedan fabricar varias películas en un solo ciclo de vacío o en el que se realice la deposición alternada de varios blancos –tal y como sucede a la hora de crecer multicapas o aleaciones. En condiciones normales se encuentra conectado al ánodo del circuito que forman blanco, plasma y resto de cámara, aunque también puede ser polarizado. Sus principales características deben ser la planitud y la limpieza, para garantizar un crecimiento ordenado y que mantenga la estructura a lo largo de toda la muestra. Para poder influir en las características de crecimiento, el sustrato debe poder ser calentado o enfriado o sometido a un potencial que no permita la deposición o la colisión de iones negativos. La temperatura influye claramente tanto en la cristalización de la muestra como en la difusión atómica dentro de la película. El efecto de la temperatura es bien conocido y se muestra conjugado con la presión del gas de descarga en el diagrama de

Thornton [THO 74]. En él se aprecia como sobre todo con la temperatura, aunque también en menor medida con la presión, se obtienen distintos tipos de estructuras cristalinas. El tamaño de grano crece con la temperatura del sustrato y decrece con la presión de argón.

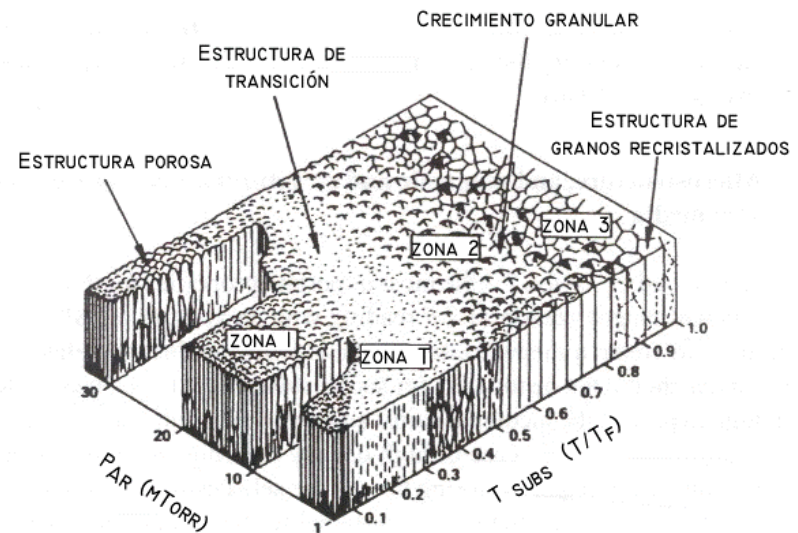


Fig 2.2, diagrama de Thornton.

Paso a continuación a describir en detalle el equipo empleado para la fabricación de las muestras estudiadas en este trabajo. Se trata de un aparato comercial de la marca Alcatel modelo SCM-600. Consta de una cámara de depósito cilíndrica, de 600 mm de diámetro, en cuya base se alojan tres cátodos circulares de 100 mm de diámetro y un cátodo circular de 50 mm de diámetro; el grupo de bombeo consta de dos etapas, primaria de rotatoria y secundaria de turbomolecular. Alcanza un vacío en la cámara (presión base) de 10^{-7} mbar y puede evacuar continuamente contra una presión de 10^{-2} mbar. El gas de descarga es argón de pureza 99,9995. Asimismo cuenta con dos fuentes de alimentación, una de radiofrecuencia (RF) y otra continua (DC), lo que permite llevar a cabo diversos procesos, como deposición simultánea o alternada de varios materiales, limpieza iónica del sustrato, etc. Una tercera fuente, en este caso RF, está conectada a la pletina portasustratos, y permite hacer limpieza iónica del sustrato (etching) y pulverización con el sustrato polarizado (bias sputtering). Los cátodos, refrigerados por agua, están situados en la base de la cámara

de depósito. La plataforma superior de la cámara, también refrigerada por agua, puede rotar con velocidad controlada, y alberga cuatro portasustratos circulares de 100 mm de diámetro. Uno de dichos portasustratos se puede calentar hasta 450° C. La distancia entre blanco y sustrato se puede ajustar entre 50 y 100 mm.

2.1.3 LA DESCARGA LUMINISCENTE

Debido a la complejidad del proceso y a las energías involucradas en el mismo, son varias las partículas que intervienen en la deposición.

En primer lugar encontramos los átomos arrancados del blanco. Se define como rendimiento de un material (*sputtering yield*) el número de átomos arrancados de la superficie de un blanco por ion incidente. Este rendimiento establece la velocidad de erosión de un blanco y permite, por tanto, estimar de forma grosera la velocidad de deposición de dicho material. El rendimiento crece con la energía del ion incidente

a partir de un umbral que es aproximadamente igual al calor latente de sublimación. Como es natural, el rendimiento aumenta también con la masa del ion incidente.

Además, el rendimiento de un material es distinto en función del entorno en que se encuentre. Un caso de interés es el de la deposición de un blanco formado por una aleación; ¿qué composición cabe esperar del material extraído? En principio el elemento con mayor rendimiento es arrancado más rápidamente, quedando luego una superficie deficitaria de este elemento, por lo que es el segundo elemento el que se expelle mayoritariamente. Así pues los distintos elementos son extraídos proporcionalmente a la composición del blanco [LOD 98]. Sin embargo, esto no garantiza la estequiometría de la película ya que los átomos arrancados deben cruzar la distancia que separa al blanco del sustrato sufriendo colisiones con el plasma. Incluso una vez depositados pueden sufrir *re-sputtering* en el sustrato. Es particularmente conocida la pérdida de oxígeno en los óxidos que se puede compensar haciendo *sputtering* reactivo, es decir, usar como gas de descarga una mezcla de Ar y O₂.

Un hecho que marca diferencias entre esta técnica y la evaporación es la energía de los átomos que escapan del blanco. Las pulverizadas alcanzan una energía media de 1 a 10 eV lo que se correspondería con temperaturas de evaporación del orden de 10⁴ °C. Una vez que los átomos arrancados alcanzan la superficie siguen teniendo una energía de 1 a 2 eV (en torno a 100 veces más que las partículas evaporadas [STU 69]) lo que propicia una mayor adhesión al sustrato y una mayor cristalinidad.

El segundo tipo de partículas que interviene son los electrones secundarios. Debido a la polarización negativa del blanco, los electrones liberados en las colisiones entre blanco y sustrato (electrones secundarios) son acelerados en dirección contraria al blanco, por lo que colisionan nuevamente contra átomos neutros del gas de descarga y dan lugar a iones Ar⁺ que se aceleran contra el blanco y, en forma de avalancha, mantienen la descarga. Muchos de estos electrones secundarios son termalizados tras los choques en el plasma pero un número importante consigue atravesar la

distancia que les separa del sustrato llegando a impactar con el mismo y perjudicando la calidad de la película depositada.

Durante la colisión, se produce un tercer tipo de partícula: los iones. Los iones positivos no son capaces de alejarse del campo creado en torno al blanco pero los negativos se aceleran alejándose del mismo y suponen un riesgo de bombardeo sobre el sustrato. El daño que producen es, en la mayor parte de los casos, muy pequeño dado el mayor tamaño, y menor movilidad, respecto a los electrones.

Los iones incidentes dan lugar a una nueva serie de fenómenos. Por un lado tenemos los iones que tras perder un electrón en la colisión son reflejados por la superficie pudiendo, nuevamente, bombardear el sustrato. Este efecto es principalmente importante a baja energía incidente donde se registran fracciones de átomos reflejados de hasta 0,4. A valores altos de la energía incidente (> 1000 eV) la fracción de átomos reflejados cae hasta el 0,05, adquiriendo mucha mayor relevancia la implantación. Ésta consiste en que los iones incidentes se neutralizan y son atrapados por el blanco.

No contribuyen por tanto al *sputtering* y sí al calentamiento del blanco.

El bombardeo del blanco provoca también la desorción de átomos de gas cuyo efecto es la contaminación del plasma y por tanto de la película. La desorción se produce bien por el calentamiento del blanco que libera los átomos de gas, bien por el propio *sputtering* de los mismos. El mayor problema viene dado por el gas adsorbido en la superficie del blanco y su solución consiste en hacer un *pre-sputtering* con el obturador del sustrato cerrado. Son especialmente problemáticos, dada su porosidad, los blancos de polvo prensado y los blancos prensados en caliente.

Finalmente, queda por mencionar la emisión de radiación. Se producen rayos X tanto por la colisión de iones sobre el blanco como por la de los electrones secundarios sobre el sustrato que pueden llegar a dañar la superficie depositada. Los átomos metálicos que abandonan el blanco en estados excitados regresan al estado fundamental emitiendo fotones ultravioleta o visibles que provocan la luz que se observa

durante la deposición y que son el motivo de que el proceso se denomine descarga luminiscente.

2.1.4 DEPOSICIÓN DIODO DC

Es el proceso más sencillo. Simplemente se conecta el blanco al polo negativo de una fuente de alta tensión (3 a 5 kV) y continua mientras que el resto de la cámara se mantiene a tierra haciendo de ánodo.

Este tipo de deposición presenta la desventaja de que es únicamente utilizable con blancos conductores y no tiene más que un parámetro de control. La presión del gas de descarga está entre 10^{-2} y 1 mbar.

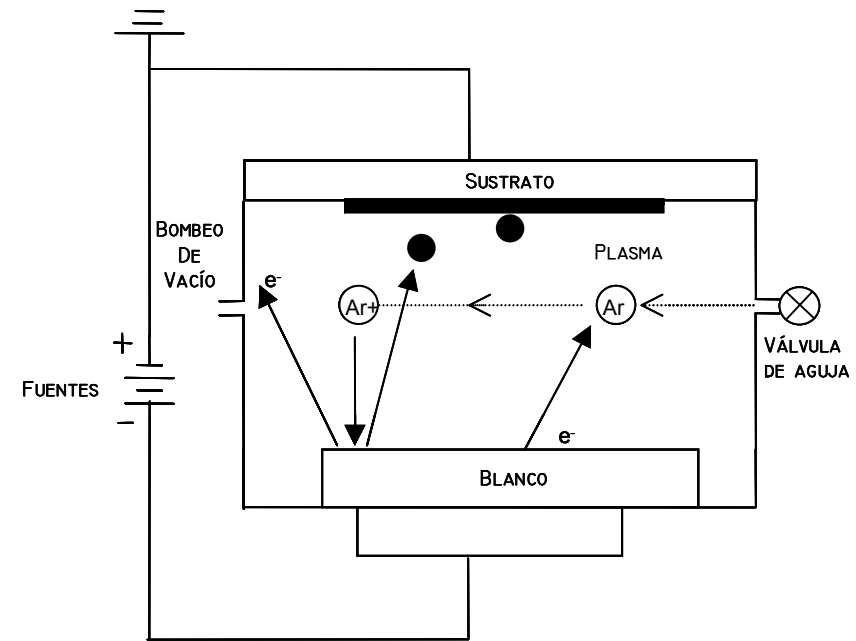


Fig 2.3, esquema del proceso de sputtering en modo diodo DC.

2.1.5 DEPOSICIÓN DIODO RF

La deposición de materiales aislantes es posible mediante la polarización RF (radiofrecuencia, 13,56 MHz) del blanco. Si intentásemos hacer *sputtering* DC de un aislante aparecería una carga neta positiva sobre la superficie del blanco (procedente de las colisiones con los iones Ar⁺) que no podría ser eliminada dado el carácter aislante del blanco y que impediría la subsiguiente aceleración del gas de descarga sobre el blanco.

Si el mismo proceso se hiciese con un potencial alterno, el gas de descarga se aceleraría contra el blanco en el semiperiodo negativo, pero en el positivo serían los electrones del plasma los que se verían atraídos, descargando la superficie del blanco. El problema es que, durante este semiperiodo, el gas de descarga colisionaría con las zonas de la cámara sometidas a potencial negativo arrancando del sustrato los átomos previamente depositados. La solución viene de la mano de un aumento de la frecuencia. La diferencia de masa entre electrones e iones provoca que la

movilidad de estos últimos se vea mermada (evita la pulverización de ambos electrodos) mientras los electrones se mueven con mayor facilidad por la cámara dando lugar a más iones y por tanto optimizando el proceso.

En resumen, con frecuencias de polarización del orden de 13,5 MHz y mediante un acoplo capacitivo del electrodo a la fuente, se consigue depositar cualquier tipo de material.

2.1.6 SPUTTERING ASISTIDO POR MAGNETRON

El *sputtering* asistido por magnetrón es una variante que se emplea en los dos tipos descritos previamente con el fin de incrementar el número de átomos de gas ionizados. Consiste en situar un conjunto de imanes permanentes detrás del blanco y de forma que los campos eléctrico y magnético sean perpendiculares. El efecto que se produce es que, a consecuencia de la fuerza de Lorentz, los electrones secundarios salen del blanco con trayectorias helicoidales y con mayor recorrido libre medio y por tanto con mayor poder de ionización. Están además más confinados en torno al

blanco, con lo que se reduce el bombardeo de la capa depositada. En resumen, encontramos un sistema más eficaz –lo cual nos permite trabajar a presiones más bajas, 10^{-3} mbar y voltajes de ionización menores.- y que garantiza una mayor calidad de la película.

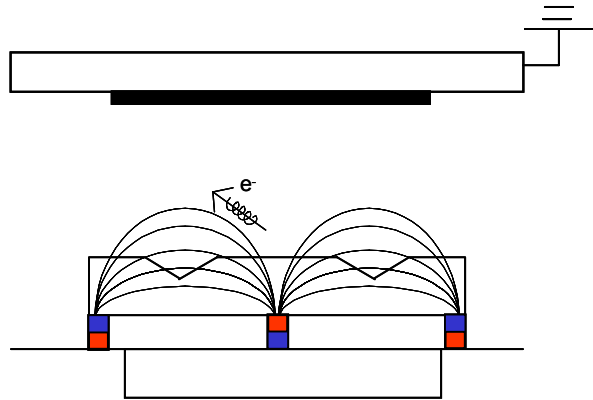


Fig 2.4, diagrama que representa la acción del magnetron y la erosión que provoca.

El magnetron tiene el inconveniente de provocar una erosión muy localizada en los blancos (en función de las líneas de campo). En el caso de los blancos ferromagnéticos, el espesor de los mismos es un parámetro importante debido a

que, para blancos de mucho grosor, las líneas de campo se cierran a través del propio blanco anulando la eficacia del dispositivo.

Como mostraré en otro capítulo el magnetron es también responsable de la inducción de una anisotropía uniáxica en las muestras magnéticas depositadas.

2.1.7 PULVERIZACIÓN DE PELÍCULAS HETEROGÉNEAS

Por lo visto en las secciones anteriores, cualquier tipo de material es susceptible de ser pulverizado sin reparar en si se trata de blancos simples o compuestos. En esta sección pretendo explicar las posibilidades que ofrece la técnica para depositar estructuras heterogéneas.

- La forma más sencilla de depositar una aleación es, en principio, partir de un blanco de la composición deseada. Sin embargo en ciertos casos la conservación de la estequiometría en la película no está garantizada.

- Los blancos compuestos a base de pequeñas piezas del material minoritario dispuestas sobre un blanco de material mayoritario son otra posibilidad [HUA 95]. La composición final vendrá dada por la relación de superficies y el rendimiento de ambos constituyentes. Es un método muy práctico cuando se pretende crecer una serie de muestras de composiciones variables. También es útil a la hora de compensar deficiencias de un material volátil.
- La codeposición, o deposición de dos blancos controlados de forma independiente hacia un mismo sustrato es otra técnica eficaz de crecimiento de materiales compuestos.
- La deposición secuencial, consiste en exponer el sustrato a dos blancos alternativamente. Es la técnica que se emplea para la fabricación de multicapas o películas granulares. El tiempo de exposición sobre cada uno de los blancos dictamina el espesor de las capas o densidad de granos. La primera multicapa de constituyentes metálicos en la que se demostró la

experimentalmente la existencia de una superred fue obtenida mediante esta técnica en 1980 [SCH 80].

2.2 DIFRACCION DE RAYOS X

Una de las consecuencias más notables de la naturaleza ondulatoria de la radiación es la difracción. Este fenómeno cobra su verdadera importancia cuando la longitud de onda de la radiación, es del mismo orden que las dimensiones del obstáculo o rendija difractadores. Así, la radiación adecuada para el estudio de la periodicidad atómica de los sólidos cristalinos debe tener una longitud de onda del orden del espaciado atómico típico, esto es, debe ser de algunos amstrongs (10^{-10} m). Esta parte del espectro electromagnético es conocida como rayos X.

Cuando la radiación X incide sobre una muestra, los átomos de la misma hacen de centros reemisores y provocan interferencias que son constructivas o destructivas en función del camino óptico recorrido. La condición de máxima interferencia constructiva viene dada por la ley de Bragg [CUL 78], que es la relación que rige la difracción de rayos X:

$$2d_{(hkl)} \sin \Theta = n\lambda$$

ec 2.1

siendo Θ el ángulo de incidencia de la radiación, d la distancia entre centros difractadores perpendiculares a la normal del plano de la muestra, λ la longitud de onda de la radiación incidente y n el orden de difracción. Así pues la difracción se convierte en una poderosa arma de caracterización estructural mediante el uso de radiación X, ya que proporciona información sobre la distancia interplanar de los materiales a estudio, y por tanto, permite la identificación química.

Los estudios de difractometría presentados en esta memoria han sido realizados mediante un difractómetro de polvo Siemens D-5000, que utiliza la radiación K_{α} del Cu ($\lambda = 1.5418$ Å) y monocromador de grafito. El método de polvo es especialmente versátil, puesto que no precisa de muestras monocristalinas (a diferencia de otros métodos como el del cristal giratorio o el método de Laue). La radiación monocromática incide sobre la muestra policristalina provocando que los distintos cristales difracten cuando sus

orientaciones sean tales que contengan planos que forman con el haz incidente un ángulo que satisface la ley de Bragg. El tubo emisor de rayos X permanece fijo. Mientras el portamuestras gira un ángulo θ , el detector gira un ángulo 2θ (Fig 2.5). De esta forma, el detector y el tubo de radiación se mantienen siempre en posición especular respecto al portamuestras. Cuando el ángulo θ sea tal que verifica la ley de Bragg para la familia de planos (hkl), el detector recogerá intensidad procedente de aquellos cristales cuyos planos de la familia (hkl) sean paralelos al plano del portamuestras.

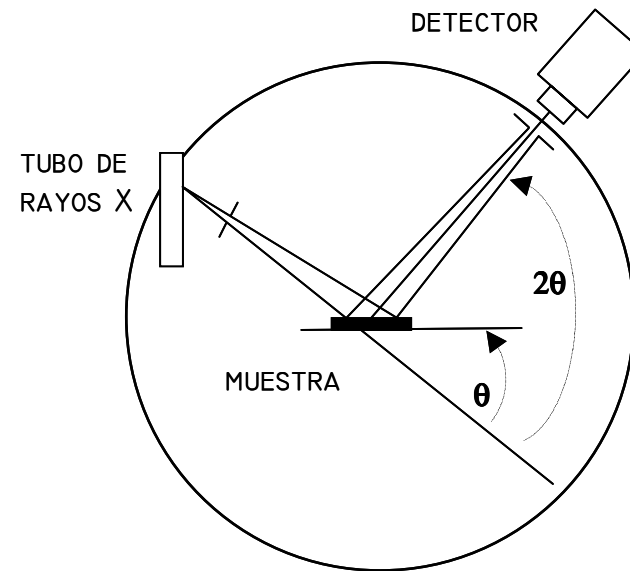


Fig 2.5, diagrama de difratograma θ - 2θ .

Un caso ideal comprendería un monocristal infinito sobre el que incidiese una radiación monocromática y perfectamente convergente. La condición de Bragg se obtendría estrictamente y el difratograma estaría formado por deltas de Dirac. Sin embargo, en la realidad, hay dos motivos para la observación de ensanchamiento de los picos de difracción.

- Ensanchamiento debido al tamaño del grano. A medida que el tamaño del cristal se reduce y se aleja del caso ideal, el pico se ensancha. En el límite de tamaño de grano nulo nos encontramos con el material amorfo: aquel que no presenta simetría cristalina y cuyo orden no llega más allá de los primeros vecinos. Su difractograma carece de picos, en su lugar aparece un halo. La relación entre el tamaño del cristal y el ancho (a mitad de altura) del pico de difracción viene dado por la ley de Scherrer [GUI 64]:

$$\xi = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad \text{ec 2.2}$$

- Ensanchamiento debido al dispositivo experimental. Aparece como consecuencia de la divergencia del haz y del ensanchamiento natural de la radiación incidente. Se puede estimar su efecto sobre el diagrama de difracción utilizando una muestra patrón, con un tamaño cristalino superior a 1000 Å y libre de tensiones

internas. Por las características de la muestra no se debería producir ensanchamiento en los picos, y por lo tanto, el ensanchamiento que aparezca se debe a efectos del instrumento. Así, si se denota este ensanchamiento debido al aparato como $2(\Delta\theta)_{\text{patrón}}$, el ensanchamiento debido a la naturaleza de la muestra se puede estimar a partir del ensanchamiento experimental a través de la siguiente relación [GUI 64]:

$$2(\Delta\theta)_{\text{muestra}} = \sqrt{2(\Delta\theta)_{\text{experimental}}^2 - 2(\Delta\theta)_{\text{patrón}}^2} \quad \text{ec 2.3}$$

2.2.1 DIFRACCION DE RAYOS X DE BAJO ANGULO

La difracción de rayos x de bajo ángulo es una técnica muy útil para la caracterización de películas delgadas, o más concretamente, de multicapas [FUL 92]. La relación de Bragg (ec 2.1) liga la orientación de una familia de planos paralelos a la superficie de la muestra y su distancia interplanar para dar lugar a una interferencia constructiva. Ahora bien, esta ley sigue siendo válida si en lugar de planos cristalográficos (hkl) (red cristalina) se introduce artificialmente una secuencia de capas de espesores que se repiten periódicamente, esto es, una superred. La diferencia estriba en que la coherencia en este último caso es de varios nanómetros con lo que la condición de Bragg se observa a ángulos menores (del orden de 1 a 5 grados).

2.3 MAGNETOMETRÍA

Existen en la actualidad numerosas técnicas [CRA 91] para medir el momento magnético en muestras con orden magnético. Mayoritariamente se basan en la medida del voltaje que se induce en una bobina detectora o en la fuerza o el par que un sistema de campos constantes o variables ejerce sobre la muestra. Todas ellas presentan características específicas en relación con el tamaño de muestra, sensibilidad, control del campo y de la temperatura, que deben ser tenidas en cuenta a la hora de estudiar una muestra particular. Para la elaboración de este trabajo he empleado tres distintas: magnetometría de muestra vibrante, efecto Kerr y magnetometría SQUID, que paso a describir brevemente. También intentaré poner de manifiesto la idoneidad de las mismas para el tipo de medidas llevadas a cabo.

2.3.1 MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE (VSM).

Es una evolución desarrollada por Foner y Oosterhout [FON 56, OOS 56] de los tradicionales métodos inductivos basados en la medida del voltaje, V , inducido en una espira sensora según se deduce de la ley de Lenz:

$$V \propto \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad \text{ec 2.4,}$$

donde Φ es el flujo magnético y t el tiempo.

El principio de su funcionamiento consiste en hacer oscilar verticalmente la muestra en torno a un grupo de cuatro bobinas captadoras que recogen la señal procedente del campo de cierre de la muestra y que, se admite, es proporcional a la imanación de la misma. En el extremo superior de la varilla portamuestras se encuentra un pequeño imán que vibra solidariamente con ella en torno a otro par de carretes que, mediante un sistema de realimentación,

permiten corregir, por comparación con la señal de la muestra, las variaciones espurias de la amplitud y frecuencia de la oscilación. La señal recogida en las bobinas es medida mediante un amplificador *lock-in*, un dispositivo que amplifica la señal correspondiente a una frecuencia mientras elimina aquellas correspondientes a otros valores del espectro. Este proceso es conocido como detección en fase y presenta como principal argumento una muy elevada relación señal-ruido.

La vibración de la muestra aporta dos ventajas respecto del método tradicional del primario-secundario en el que el voltaje inducido proviene de la variación temporal de H :

- Se permite la medida de la imanación en condiciones de campo estático. Esta es una condición de máxima importancia para la medida de la relajación.
- Al eliminarse la contribución del campo estático a la señal medida, se evita el sistema compensador necesario en el método del primario-secundario.

Además la detección en fase da lugar a una elevada sensibilidad ya que amplifica señales muy pequeñas

eliminando el ruido. Se estima que la resolución de la técnica es teóricamente 10^{-6} emu aunque en la práctica se ve reducida a 10^{-5} emu.

Esta sensibilidad y el propio diseño del aparato se adaptan perfectamente a la caracterización de muestras en forma de películas delgadas. Permite además la instalación de hornos y criostatos para la medida a temperaturas superiores o inferiores a la ambiente.

En el capítulo de las desventajas se puede argumentar que la medida es relativa a un patrón isomorfo con la muestra con el que se debe calibrar el aparato cada vez que cambia la forma de la muestra. Otra desventaja es la necesidad de un centrado cuidadoso de la muestra.

El magnetómetro empleado es un LDJ 9600 del que, con ayuda de un esquema (ver Fig 2.6), doy una explicación funcional más detallada.

- Electroimán. Es el dispositivo generador de campo magnético. Consta de un bobinado y de un núcleo de material magnético blando. Las piezas polares son de forma cónica para concentrar las líneas de campo. El

campo máximo aplicable es 2,5 T para un entrehierro de aproximadamente 1 cm. La elevada corriente que circula por el bobinado para generar campos de tal magnitud hace indispensable refrigerar el electroimán con agua.

- Sonda Hall. La medida del campo aplicado es realizada por una sonda de efecto Hall que retroalimenta el sistema de generación de campo para una mayor precisión.
- Bobinas captadoras. En ellas se induce un voltaje debido a la variación temporal del campo de dispersión en la muestra.
- Amplificador *lock-in*. Sintonizado a la frecuencia de vibración de la varilla (85 Hz), amplifica la señal recogida en las bobinas.

Todo el sistema se controla mediante un ordenador en el que se prefija el campo aplicado, la escala de medida del momento magnético, la escala del campo y la constante de tiempo.

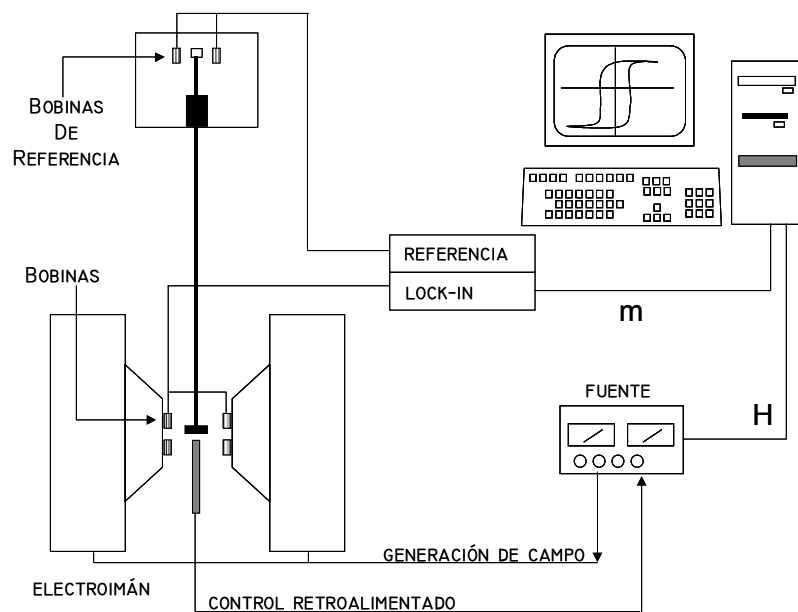


Fig 2.6, esquema del magnetómetro de muestra vibrante.

2.3.1.1 MEDIDA A TEMPERATURAS INFERIORES A LA AMBIENTE

El equipo consta de un criostato de N_2 líquido que se inserta entre las piezas polares y que permite trabajar en el intervalo de temperaturas entre 350 y 77 K. La única limitación es que

el máximo campo aplicable es de 1 T ya que se emplean unas piezas polares con un entrehierro de 3 cm.

Como muestra en el gráfico, el criostato está compuesto por tres cámaras. La más externa es una camisa de vacío que aísla térmicamente a otra más interna en la que se introduce el nitrógeno. Ésta se comunica con la cámara en la que se sitúa la muestra mediante una válvula que controla el flujo de nitrógeno hacia la cámara de la muestra. El control de la temperatura es realizado por un dispositivo que hace circular una corriente por una resistencia situada próxima al espécimen.

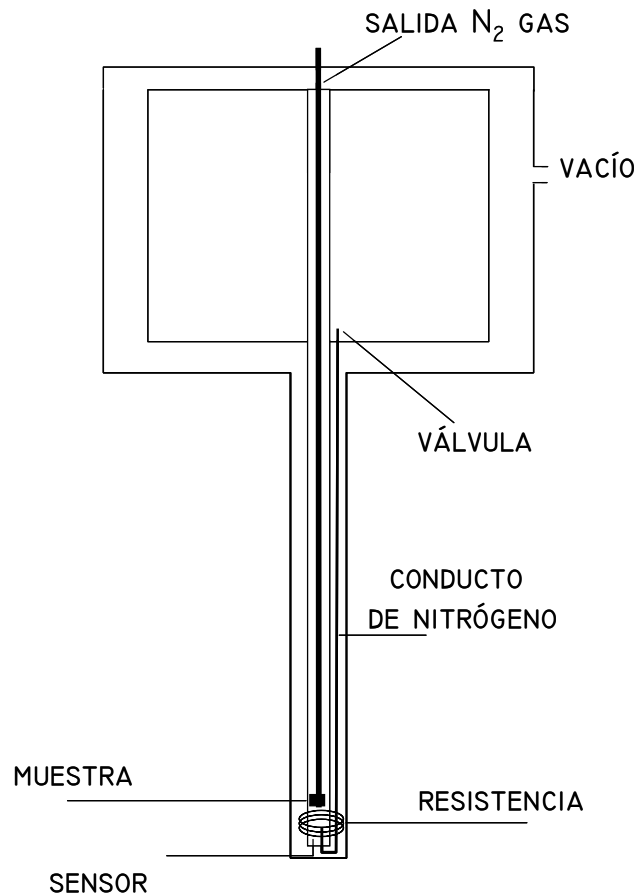


Fig 2.7, diagrama esquemático del criostato del VSM.

2.3.2 EFECTO KERR MAGNETO-OPTICO

Se conocen como efecto Kerr una serie de fenómenos magneto-ópticos que incluyen la rotación del plano de polarización, el cambio del estado de polarización (de lineal a circular o elíptica) o la variación de la intensidad de un haz de luz cuando es reflejado en la superficie de un material ferromagnético. La proporcionalidad entre el efecto y la imanación de la muestra hacen de esta técnica un sencillo método para la medida de la histéresis. Está especialmente indicado para su empleo en películas delgadas [BAD 91] dado que se trata de una técnica superficial que involucra profundidades de penetración del orden de los cientos de Å. Ofrece además la posibilidad de realizar medidas con resolución espacial siempre y cuando se cuente con un banco óptico que genere un spot suficientemente pequeño. Por el contrario es una medida indirecta y no calibrable.

Existen tres configuraciones en función de la orientación relativa entre el plano de incidencia y la imanación en la

superficie de la muestra. Así encontramos el efecto Kerr trasversal, longitudinal y polar representados en el gráfico 2.8.

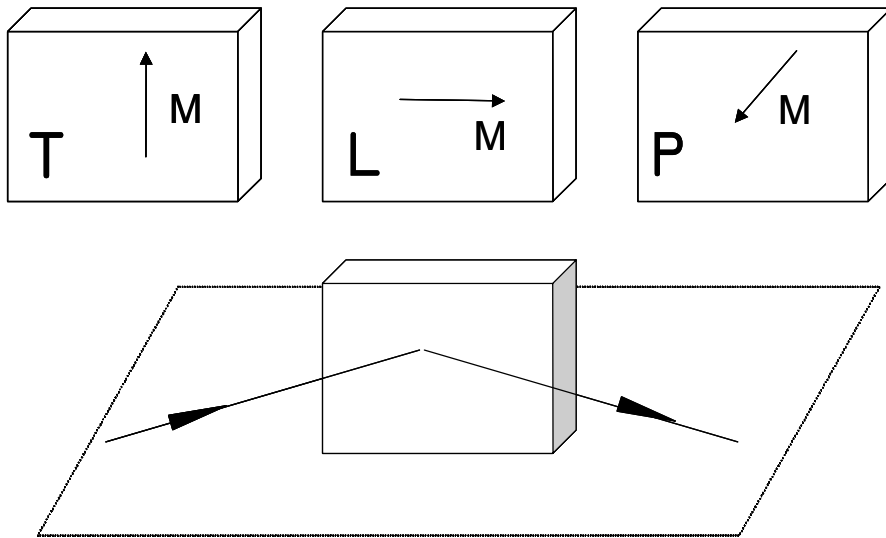


Fig 2.8, geometría relativa al efecto Kerr: trasversal, longitudinal y polar.

De las connotaciones geométricas se deduce que sólo los efectos longitudinal y polar están basados en la rotación del plano de polarización mientras que el efecto trasversal está asociado a un cambio en la reflectividad del material y por tanto a una variación de la intensidad del haz reflejado.

El dispositivo que he empleado ha sido implementado en el Instituto de Magnetismo Aplicado. Se basa en la configuración longitudinal que presenta un efecto tanto más acusado cuanto mayor es el ángulo de incidencia. Nuestro equipo cuenta con dos pares de carretes perpendiculares que permiten la medida de ciclos trasversales, es decir H_x - M_y .

Su funcionamiento se describe a continuación:

Se incide con luz linealmente polarizada, para lo que se emplea un láser de He-Ne a la salida del cual se sitúa un polarizador que fija la polarización del haz incidente. Se hace incidir el haz sobre la muestra y el haz reflejado se hace pasar por un segundo polarizador cruzado con el primero para finalmente impactar sobre un fotodiodo que mide la intensidad del haz. Al estar ambos polarizadores cruzados, se detecta variación de intensidad en el detector únicamente si gira el plano de polarización; realmente a la salida se obtiene luz elípticamente polarizada con un eje menor muy pequeño y un eje mayor rotado respecto del incidente. Con el objeto de obtener una señal suficiente y libre de ruido, se amplifica mediante un lock-in, tal y como indiqué en el apartado

anterior. Como señal de referencia para la detección en fase se emplea un interruptor óptico o *chopper* que consiste en un disco que gira con una abertura en la que el haz se interrumpe cíclicamente.

La técnica aquí descrita es par, ya que no distingue de rotación a derechas o izquierdas del punto de extinción, por lo que no daría lugar a ciclos de histéresis. La forma de resolver este problema es trabajar ligeramente fuera de la extinción.

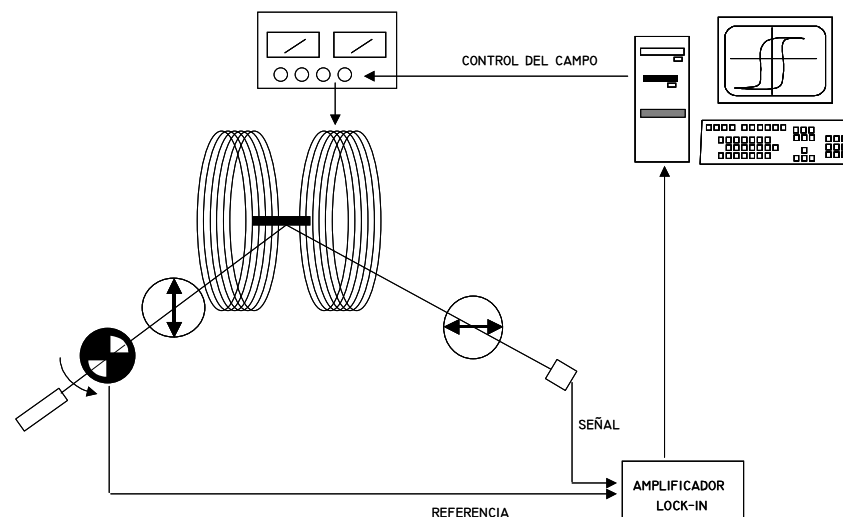


Fig 2.9, esquema del dispositivo de efecto Kerr.

El efecto Kerr permite además la observación de dominios. En el Instituto de Magnetismo Aplicado existe un equipo basado en el efecto Kerr transversal con el que he obtenido las imágenes de dominios que muestro en este trabajo. Para ello el haz que sale del segundo polarizador es recogido por una cámara de vídeo CCD que genera una imagen en la que aparece contraste debido a la distinta reflectividad de las regiones con imanación diferente.

El contraste se enriquece mediante un tratamiento digital consistente en restar punto a punto a la imagen obtenida, otra grabada en saturación magnética. De esta manera se elimina cualquier contribución al contraste debida a la rugosidad o a otros defectos de la muestra.

2.3.3 MAGNETOMETRÍA SQUID

El magnetómetro SQUID responde al acrónimo inglés, Superconducting Quantum Interference Device o dispositivo superconductor de interferencia cuántica. La detección del flujo magnético está basada en dos efectos cuánticos: la cuantización del flujo magnético que atraviesa una espira superconductora y el efecto Josephson [WEB 72].

De forma muy simplificada, el funcionamiento de la detección es el siguiente: en los superconductores se forman pares de Cooper, que son estructuras compuestas por dos electrones que se comportan como una única partícula y que pueden absorber energía del campo magnético en unidades muy pequeñas llamadas fluxones cuyo valor es $2,07 \cdot 10^{-15}$ Wb. Al absorber energía, el par de Cooper modifica la fase de su ecuación de onda. Cuando un par de Cooper atraviesa una unión Josephson (unión débil entre dos superconductores) por efecto túnel aparece una corriente proporcional a la fase, de forma que la medida de dicha corriente túnel permite calcular el campo dipolar generado por la muestra. Dado el

pequeño valor del fluxón, la sensibilidad de la técnica es muy elevada y puede llegar a ser de 10^{-10} emu.

El dispositivo empleado para las medidas realizadas en este trabajo es un MPMS de Quantum Design con una resolución real de 10^{-8} emu. Consta de una bobina superconductora que permite aplicar un campo máximo de 5,5 T y opera en el rango de temperaturas comprendidas entre 4 y 400 K.

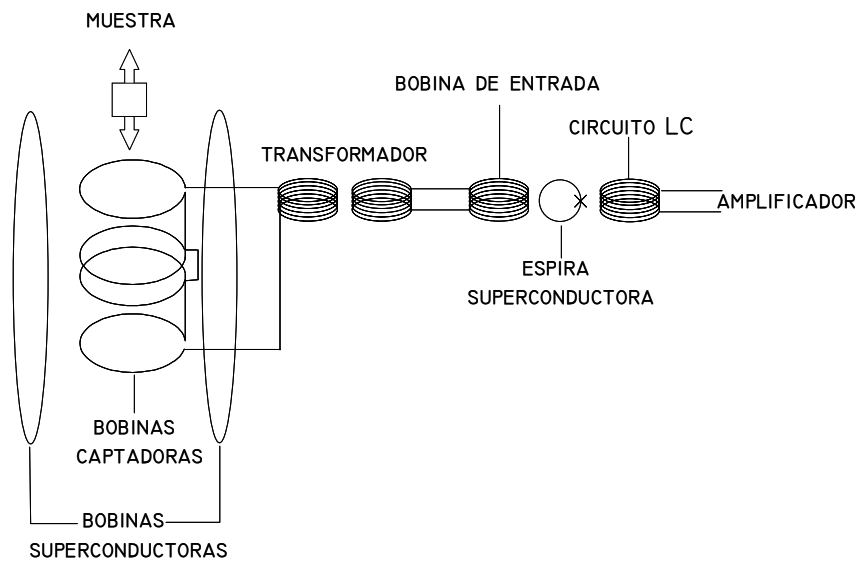


Fig 2.10, esquema del sistema de detección SQUID.

En Fig 2.10 muestro el esquema del sistema SQUID. La muestra se desplaza verticalmente por las bobinas captadoras induciendo en ellas un voltaje. Dicha señal es transformada a radiofrecuencia dando lugar a un flujo en la espira superconductora. Los pares de Cooper que transitan por la unión Josephson (señalada por una X) dan lugar a una corriente túnel que a su vez induce una corriente en el circuito

LC. De la corriente medida en el circuito LC se calcula el valor del campo dipolar.

2.4 MICROSCOPIA AUGER DE BARRIDO (MAB)

Es una técnica de análisis químico consistente en la detección de las transiciones Auger que se lleva a cabo en el interior de un microscopio electrónico de barrido (MEB). Como haz excitador se emplea el propio del microscopio con un voltaje de 5 kV, lo que permite monitorizar el proceso como si de un MEB tradicional se tratase. Para la detección del Co y del Ni se realizaron barridos en energía, determinando la concentración atómica a partir de la intensidad de las transiciones L (656 eV) y M (848 eV). Simultáneamente se realizaba un bombardeo con iones Ar^+ a 2 kV que provocaban un cráter de 4 mm^2 . Conocido el rendimiento de *sputtering* se puede obtener un perfil composicional de las muestras. Las medidas MAB fueron llevadas a cabo en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid gracias a la colaboración del Dr. Javier Palomares.

2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

El microscopio electrónico de transmisión permite la observación directa, sobre una superficie fluorescente, de la imagen formada por los electrones que atraviesan una fina capa del material objeto de estudio [GON 91]. En la parte superior del microscopio se encuentran la fuente emisora de electrones (filamento y voltaje de aceleración) y el condensador, encargado de focalizar el haz sobre la muestra. El voltaje de aceleración es muy elevado (200- 1000 KV) con el fin de que los electrones puedan atravesar la muestra.

Una vez que el haz ha traspasado el material, pasa por una serie de lentes magnéticas encargadas de ampliar y enfocar la imagen de la muestra sobre una placa fluorescente situada en la base de la columna del microscopio. Esta parte intermedia posee los componentes clásicos de un microscopio óptico, es decir objetivo y proyector. Además dispone de otra lente magnética intermedia así como de una apertura variable de objetivo y otra apropiada para realizar

difracción. La apertura de objetivo aumenta el contraste de la imagen en la pantalla al detener parte de los electrones que atraviesan la muestra. La apertura de difracción está situada en un plano focal intermedio de la columna del microscopio y permite seleccionar un área determinada de la muestra para realizar la difracción de ésta.

Entre otras muchas posibilidades el estudio mediante microscopía electrónica de transmisión permite obtener información acerca de la estructura interna de un material, así como sobre la calidad de las intercaras en las muestras multicapa.

2.5.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA MET EN SECCIÓN TRASVERSAL

El objetivo al crecer multicapas por *sputtering* es el de obtener una serie de capas continuas con intercaras bien definidas. A pesar de que hay técnicas de mayor sencillez como la

difracción de rayos X de bajo ángulo que dan información valiosa, la mejor manera de observar la estructura de la multicapa es mediante MET en sección transversal. Esta técnica presenta la desventaja de tener que preparar la muestra de la forma que describo a continuación.

La finalidad es reducir el espesor de la muestra sin dañar la estructura de la misma hasta el punto de que el haz electrónico del microscopio pueda atravesarla. Se empieza por cortar dos trozos de muestra y pegarlos por su superficie. Durante el secado las muestras son comprimidas con el fin adelgazar la película de pegamento (1). Se añaden dos fragmentos adicionales de Si con el único fin de reforzar la frágil estructura.

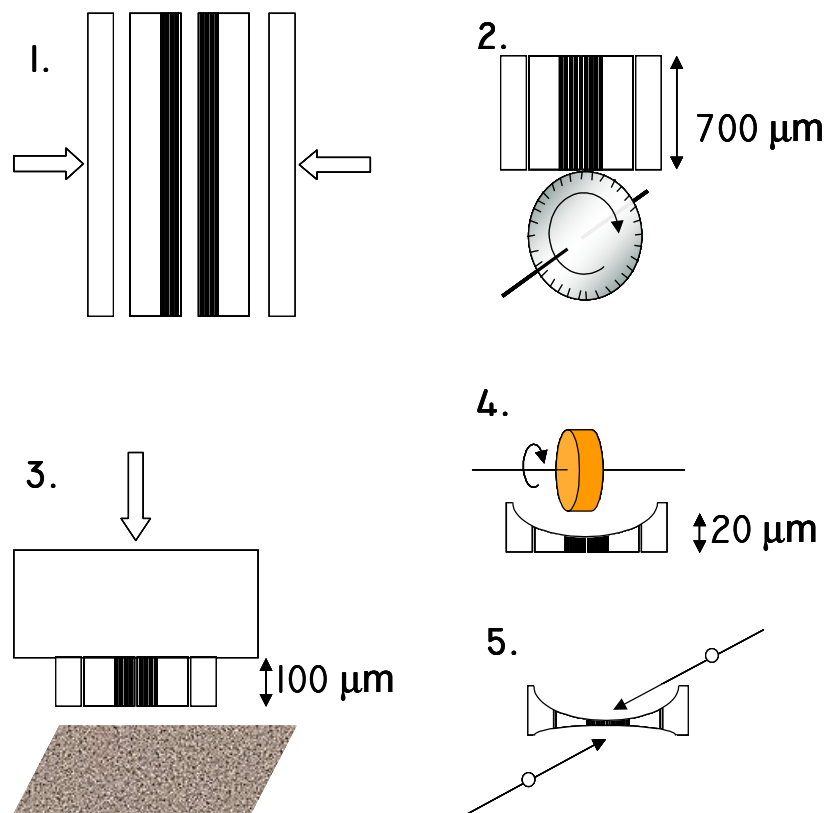


Fig 2.11, preparación de muestras en sección transversal.

La muestra se corta transversalmente con una sierra de diamante (2) y se pega con cera a un soporte. Sujetando por el soporte se lija la muestra hasta que se adelgaza por debajo de $100\ \mu\text{m}$ (3) y se pule con una pasta diamantada. La operación se repite con ambas caras de la muestra. A continuación se emplea un disco que al rotar come la muestra dejando un cráter cóncavo (4). Este proceso conocido como *dimpling* reduce el espesor de la parte central a menos de $20\ \mu\text{m}$ mientras que los extremos continúan siendo de $100\ \mu\text{m}$ y por tanto más sólidos. La muestra se fija a un anillo de cobre de 3 mm de diámetro que a la postre se encaja en el portamuestras del microscopio. La última etapa de la preparación es un bombardeo iónico a la muestra con el fin de abrir un pequeño agujero. En la proximidad del agujero la muestra es tan delgada que el MET permite generar imagen. La muestra lista para observación se muestra en la figura 2.12, imagen de microscopía electrónica de barrido.

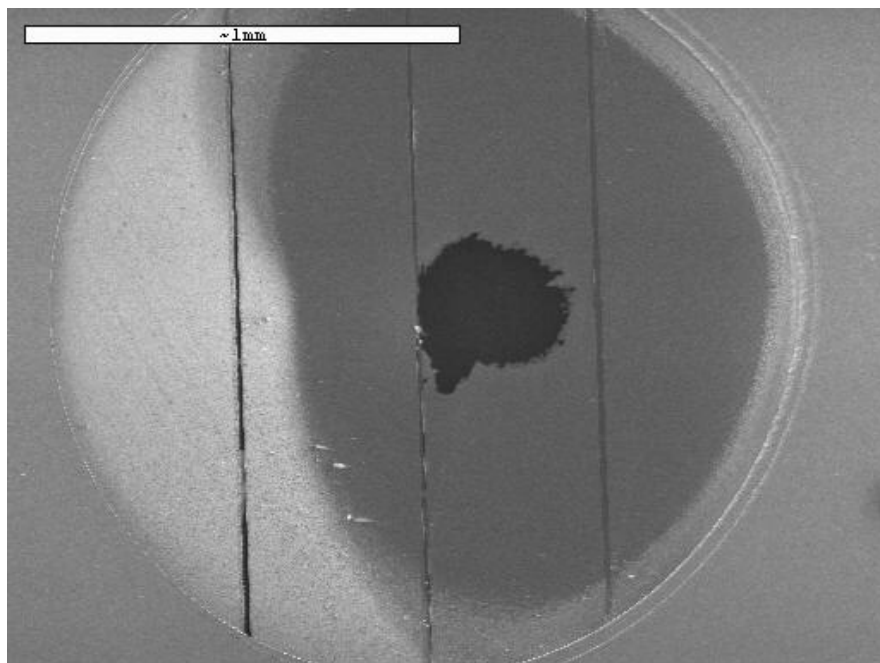


Fig 2.12, imagen de electrones secundarios MEB de la muestra lista para observación MET.

En la figura se distinguen, dentro del círculo que delimita el anillo portamuestras, cuatro franjas verticales correspondientes a los dos trozos de Si, externos, y a dos trozos de muestra, internos. El agujero creado por las

distintas fases del adelgazamiento y finalizado por el bombardeo iónico llega hasta la interfase central, que es donde se localiza la película y adonde se dirige el haz para la observación MET. Se advierte además una especie de sombra que es debida al material (probablemente el Cu del anillo portamuestras) arrancado durante el bombardeo y depositado de nuevo sobre la parte izquierda de la muestra.

2.5.2 FILTRO DE IMAGEN GATAN (GIF)

Se trata de un dispositivo comercial que, adosado a la parte inferior de la columna del microscopio, permite un análisis adicional de la imagen generada de manera convencional [WIL 96].

El principio de su funcionamiento es el de un espectrómetro de pérdida de energía de electrones (EELS): un prisma magnético que, por acción de la fuerza de Lorentz, cambia la trayectoria del haz en función de su energía.

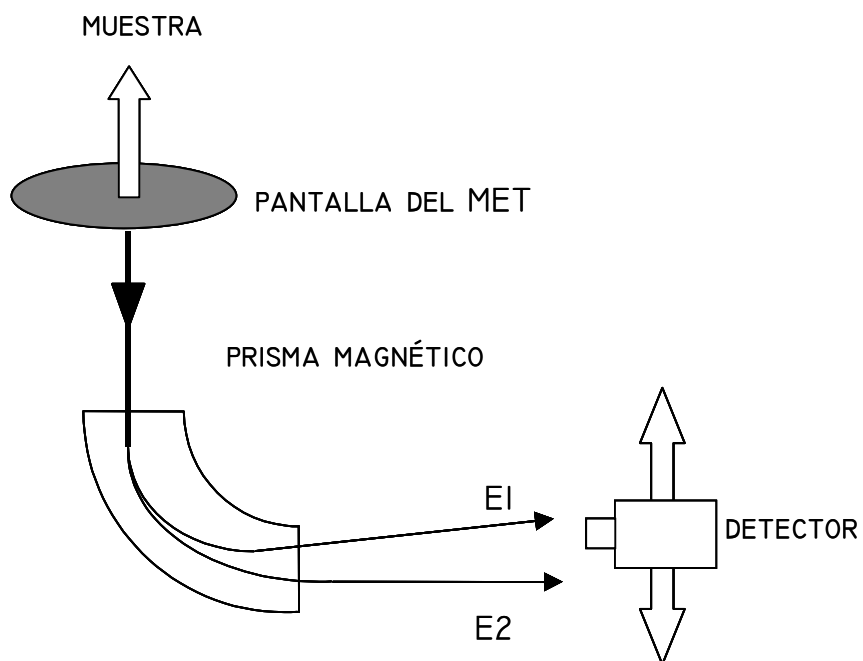


Fig 2.13, principio de funcionamiento de un EELS.

El espectro de pérdida de energía se realiza desplazando el detector. Lo que hace especialmente interesante a este dispositivo es que, además del detector, cuenta con una

cámara CCD con la que se pueden generar imágenes a partir de un haz electrónico de una energía dada. El modo común de uso es realizar un espectro y determinar la ventana de energía en la que se observa un elemento particular. Empleando dicha ventana se genera la imagen, que está filtrada en energía y sólo muestra el elemento seleccionado.

2.6 BIBLIOGRAFÍA

[TOI 00] J.W. Toigo, Investigación y Ciencia, julio (2000), pág 23.

[HER 95] A. Hernando, C. Prados, D. García, F. Lesmes, J.J. Freijo, “Dispositivo magnetorresistivo para la detección y medición de campos magnéticos”. Patente núm. P95/00978 (1995).

[SIN 00] J.P. Sinnecker, J. M. Garcia, A. Asenjo, M. Vazquez, A. Garcia-Arribas, J. Mater. Res. **15**, 751 (2000).

[VOS 78] J.L. Vossen y W. Kern, *Thin Film Processes*, Academic Press (1978).

[THO 74] J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol **11** (1974).

[LOD 98] J. C. Lodder, *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 11. Elsevier (1998).

[STU 69] R.V. Stuart et al., J. Appl. Phys. **40**, 2 (1969).

[HUA 95] J. Huang, C. Prados, J.E. Evetts y A. Hernando, Phys. Rev. B **51**, 297 (1995).

[SCH 80] I.K. Schuller, Phys. Rev. Lett. **44**, 1597 (1980).

[CUL 78] B.D. Cullity, *Elements of X Ray Diffraction*, Ed. Addison Wesley, Londres (1978).

[GUI 64] A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*. Ed. Dunod, París (1964).

[FUL 92] E. Fullerton, I.K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, Phys. Rev. B **45**, 92 (1992).

[CRA 91] J. Crangle, *Solid State Magnetism*, Hodder & Stoughton (1991).

[FON 56] S. Foner, *Rev. Sci. Inst.* **27**, 548 (1956).

[OOS 56] G.W. van Oosterhout, *Appl. Sci. Res. B* **6**, 101 (1956).

[BAD 91] S.D. Bader, *J. Magn. Magn. Mater* **100**, 440 (1991).

[WEB 72] W.W. Webb, *I.E.E.E Trans. Magn.* **MAG 8** (1972).

[GON 91] R. González, R. Pareja y C. Ballesteros, *Microscopía Electrónica*, Eudema Universidad (1991).

[WIL 96] David B. Williams y C. Barry Carter (editores), *Transmission electron microscopy: A textbook for Materials Science (Spectrometry IV)*, 1996 Plenum Press, New York.

CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

En este capítulo describo la fabricación de las muestras empleadas en este trabajo. Además, muestro información estructural obtenida por diversas técnicas: difracción de rayos X de alto y bajo ángulo, microscopía Auger de barrido y microscopía electrónica de transmisión convencional en sección transversal y plana.

3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras sobre las que versa este trabajo son multicapas de Co y Ni crecidas por la técnica de pulverización catódica en radiofrecuencia magnetrón mediante deposición alterna de ambos componentes, como explico en el capítulo previo. Todas ellas fueron crecidas sobre Si (111) con una presión de Ar de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar sobre un vacío previo de presión siempre

inferior a 10^{-6} mbar. Los sustratos de Si no fueron tratados por lo que conservan una fina capa de óxido.

Se han crecido un total de doce muestras mediante la variación de tres parámetros de la deposición: la temperatura del sustrato, la distancia del sustrato al blanco y los espesores de las capas de Co y Ni. Todas ellas están compuestas por diez bicapas. En la tabla VIII muestro la relación de muestras con sus parámetros de crecimiento y el nombre con el que me referiré a ellas a lo largo de toda la memoria.

Tabla VIII. Parámetros de crecimiento de las muestras.

MUESTRA	Ni-Co (Å)	DIST. (MM.)	TEMP.
NC1	33-33	100	RT
NC2	100-33	100	RT
NC3	50-50	100	RT
NC4	150-50	100	RT
NC5	50-50	100	275°C
NC6	50-50	50	RT
NC7	50-50	50	275°C
NC8	150-50	50	RT
NC9	150-50	50	275°C
NC11	50-50	100	RT
NC12	150-50	100	RT
NC13	200-50	100	RT

De la Tabla VIII se desprende que hay dos tipos de muestras: aquellas con mismo espesor de Ni y Co y las que contienen

un espesor de Ni triple del de Co (y la muestra NC13 con una proporción 200-50).

La variación de los parámetros de deposición comporta un distinto ritmo de deposición, por lo que se hicieron muestras de calibración para ambos materiales a las dos temperaturas elegidas y a las dos distancias relativas entre el blanco y el sustrato.

Tabla IX. Velocidad de deposición para Ni y Co en distintas condiciones.

	RT	275° C
50 MM	2,6 Å / s	2,2 Å / s
100 MM	0,8 Å / s	0,7 Å / s

Como es evidente de la Tabla IX, el acercamiento del sustrato provoca un aumento importante en la velocidad de crecimiento mientras que la elevación de la temperatura la rebaja ligeramente. Ambos materiales presentan un comportamiento idéntico. En todos los casos se empleó una potencia de 300 W en RF de manera que aparecía un voltaje aproximado de 500 V entre los electrodos.

3.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTO ÁNGULO

El estudio estructural de las muestras comenzó con la difracción de rayos X de alto ángulo. Tal y como se describe en el capítulo de técnicas experimentales el difractograma en la configuración Θ - 2Θ proporciona máximos de intensidad para aquellos ángulos de incidencia en los que una familia de planos entra en la condición de Bragg. De la posición de dichos máximos se obtiene la distancia interplanar (y por tanto el parámetro de red), mientras que de la anchura del pico se calcula el tamaño de grano [CUL 78].

En la figura 3.1 muestro el difractograma obtenido para las muestras NC11, NC12 y NC 13 con espesores crecientes en Ni. En todas ellas aparecen tres picos de gran magnitud correspondientes al Si (111), SiO₂ y Si(511) provenientes del sustrato y del óxido nativo correspondiente, ambos de elevada cristalinidad. Dichos picos se localizan en las posiciones $2\Theta = 29, 59$ y 95 grados respectivamente.

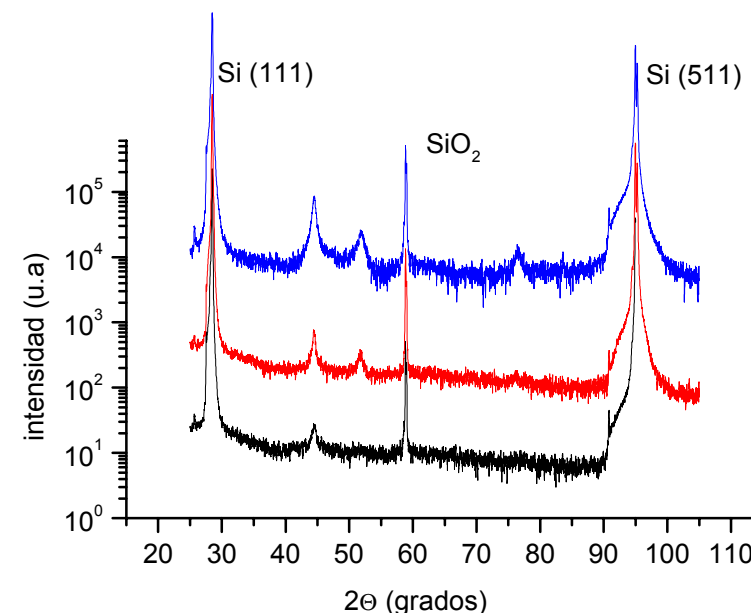


Fig 3.1, difractograma Θ - 2Θ de las muestras NC11, NC12 y NC 13 de abajo a arriba.

En lo que se refiere a la película depositada, el pico más importante se localiza en torno a $44,4^\circ$ y corresponde a la reflexión (111) del Ni, que crece cúbico centrado en las caras (CCC). A medida que se incrementa el espesor de Ni aparecen los picos de $51,9^\circ$ (200) y $76,5^\circ$ (220). La ausencia de picos característicos de Co hexagonal apunta a que, como suele ocurrir en películas de este espesor, el Co haya adoptado el mismo sistema cristalino del Ni [PRA 95 y GAL 95].

Del análisis de las intensidades relativas entre dichos picos se puede determinar una ligera textura según la dirección (111). Con el fin de medir el tamaño de grano de las muestras, he realizado un estudio más detallado del pico principal.

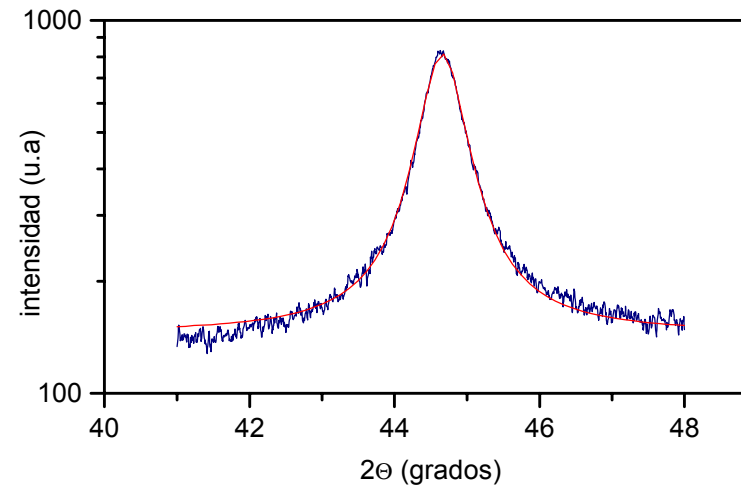


Fig 3.2, detalle del pico (111) de la muestra NC4.

En la figura 3.2 se puede ver el pico correspondiente a la reflexión (111) y su ajuste a una lorenciana. Del ajuste se extraen el centro y la anchura a media altura de la curva que introducidos en la fórmula de Scherrer, (ec 2.2) proporcionan el tamaño de grano. El resultado es de aproximadamente 125

Å. Los resultados obtenidos para otras muestras se resumen en la tabla siguiente:

Tabla X. Posición de las reflexiones (111), y longitud de coherencia cristalina en la dirección de crecimiento.

MUESTRA	Ni-Co (Å)	2 Θ (GRADOS)	TAM. GRANO (Å)
NCI	33-33	44,36	80
NC4	150-50	44,41	122
Nc9	150-50	44,42	136
NCII	50-50	44,35	125
NCI3	200-50	44,48	147

Observando en detalle los valores mostrados en la tabla, se aprecia que la posición del pico principal no es exactamente la del Ni, si no una media ponderada de las del Ni y el Co crecidos ambos CCC.

Cuento, pues, con un conjunto de muestras policristalinas, poco orientadas y de grano relativamente pequeño (del orden de la periodicidad de la multicapa) que crece en la fase CCC.

3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE BAJO ÁNGULO

Como se discutió en el capítulo anterior, la difracción de rayos X a bajo ángulo es una herramienta muy eficaz a la hora de determinar la heteroestructura creada durante la deposición [FUL 92].

Es una muy buena prueba para determinar la calidad de las interfases y la concordancia con los valores nominales de los espesores. Un ejemplo claro se muestra en la figura 3.3.

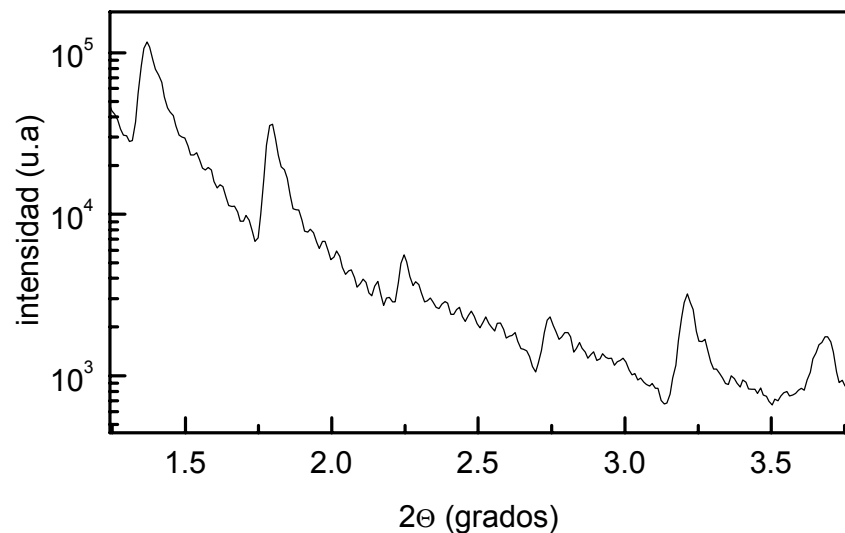


Fig 3.3, difractograma Θ - 2Θ de la muestra NC4.

Como puede verse en la figura, el difractograma presenta dos tipos de pico. El primero y de mayor tamaño corresponde a la difracción de las bicapas y se denominan picos de superred: una estructura formada por 150 Å de Ni y 50 Å de Co se repite. Aparece un periodo de $\approx 0,4^\circ$. Mediante una regresión lineal de la posición de estos picos frente al índice n de

difracción, se obtiene un espesor de la bicapa de 197 Å, que concuerda muy ajustadamente con el valor nominal.

Por otro lado, existen otros picos de menor periodo y que por tanto representan un espesor mayor. Son los procedentes de la difracción entre haces reflejados por las superficies externa e interna de la película. Pueden contarse nueve de estos picos entre cada dos de superred debido a que hay 10 bicapas. La presencia de todo este conjunto de picos pone de manifiesto el paralelismo de todas las interfases y la repetitividad del espesor de la bicapa a lo largo de toda la muestra.

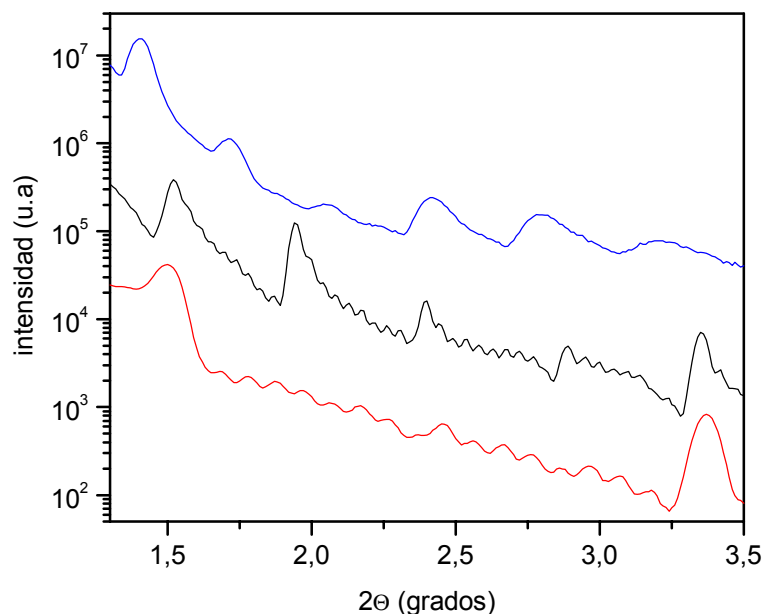


Fig 3.4, difractogramas de bajo ángulo de las muestras NC6, NC4 y NC13 de abajo a arriba, respectivamente.

Otra conclusión interesante que se extrae de los difractogramas es la aparición de extinciones. En el gráfico 3.4 expongo los gráficos Θ - 2Θ de bajo ángulo de una muestra 200-50 (arriba), otra 150-50 y una tercera 50-50 (abajo). Los

valores experimentales del espesor de la bicapa son respectivamente 94, 197 y 263 Å. En las muestras de menor espesor se observan tanto los picos de superred como los del espesor total, no así en la NC13. Sin embargo es común a todas ellas que el espesor de Ni es aproximadamente un múltiplo del de Co por lo que aparece una extinción por cada pico en el caso 50-50, una cada tres en el 150-50 y una cada cuatro en el de 200-50.

Paso ahora a analizar el efecto de los parámetros de deposición en una familia de muestras de composición 150-50 como queda expuesto en la Fig 3.5. Lo primero que se observa es un menor número de órdenes de difracción en la muestra crecida a alta temperatura. La muestra crecida a 5 cm de distancia y temperatura ambiente contiene un mayor número de picos de bicapa, si bien no se resuelven los del espesor total. La muestra NC4 presentan ambos por lo que parece la muestra de mayor calidad estructural.

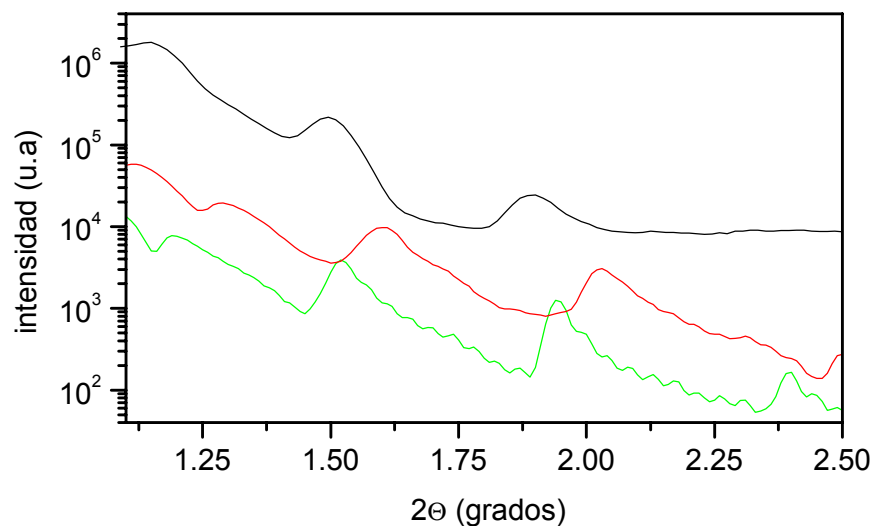


Fig 3.5, difractogramas de tres muestras 150-50 crecidas bajo diferentes condiciones. De arriba abajo se encuentran NC9, NC8 y NC4.

3.4 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

A la vista de los resultados de difracción de bajo ángulo se demuestra en ciertas películas la existencia de estructuras muy repetitivas, o dicho de otro modo, de bicapas de periodo muy constante. Queda, sin embargo, por discutir la calidad de la intercara. Para obtener información sobre la misma, se sometió a dos muestras significativas a un análisis composicional mediante microscopia Auger de barrido (MAB). Los resultados pueden ser observados en las figuras 3.6 y 3.7.

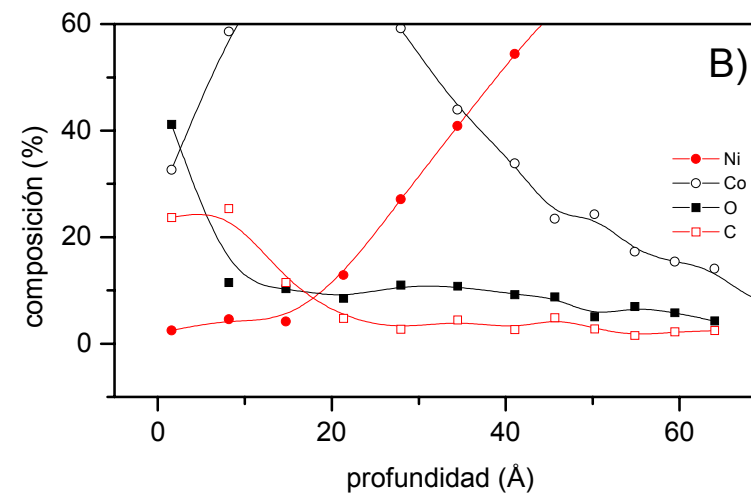
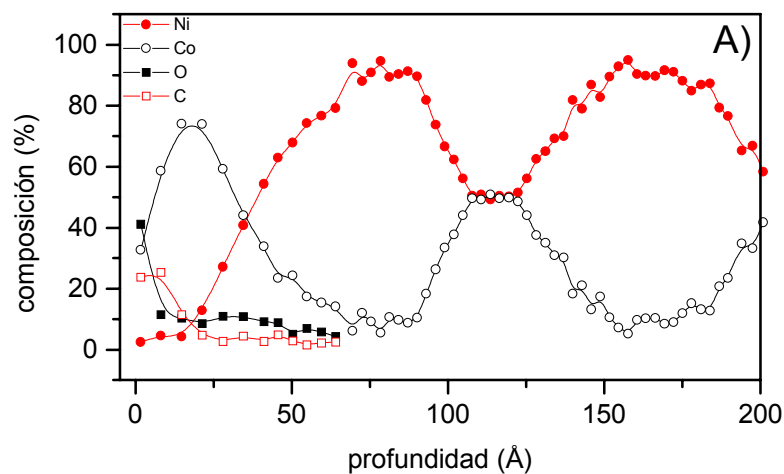


Fig 3.6, perfil composicional de la multicapa NC4. En la Fig B se ha ampliado la región próxima a la superficie para observar la contaminación con más detalle. Los círculos llenos representan Ni, los círculos huecos Co, los cuadrados llenos O y los cuadrados huecos C.

Debido a la interdifusión de ambos elementos, la composición presenta una modulación con un periodo que se corresponde con el de los espesores nominales de las multicapas. En el caso de la muestra 150-50 existen regiones muy ricas en Ni,

próximas al 100% de composición, junto con regiones más ricas, pero nunca puras, de Co.

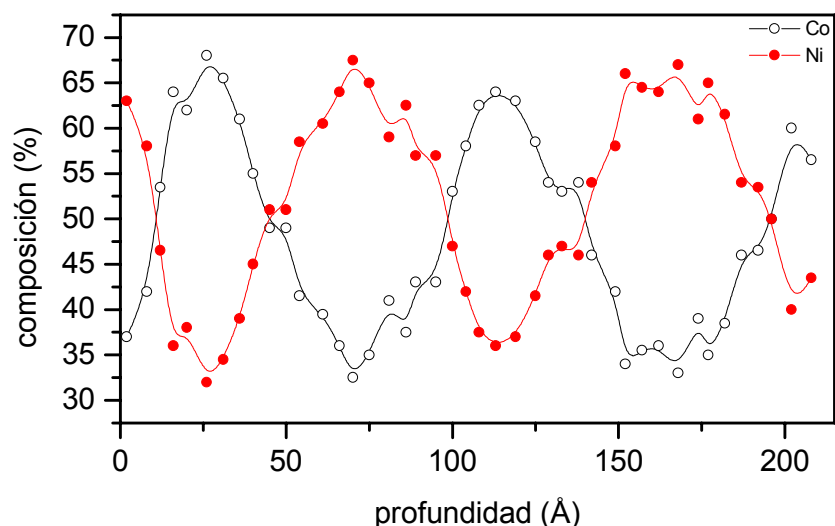


Fig 3.7, análisis composicional frente a profundidad de la muestra NC6.
Los círculos llenos representan Ni y los huecos Co.

En la superficie de la muestra NC4 puede verse una gran concentración de contaminación de oxígeno y de carbono, que decrece rápidamente a medida que penetramos en el interior.

En el gráfico correspondiente a la muestra NC6, no aparece ningún resto de contaminación, pero esto es únicamente debido a que la adquisición de datos no comenzó hasta la erosión de la segunda capa. Conviene apuntar que en todas las muestras la primera capa que se depositó fue Ni y por tanto la última y superficial, Co. En esta muestra NC6 puede observarse como, debido al pequeño espesor de las capas y a la difusión de ambos, la película tiene una composición que oscila con un periodo bien determinado (y correspondiente una vez más a los espesores nominales) en un rango de composiciones máximas de 70-30%.

Dado que el estudio Auger se realiza en el interior de un microscopio electrónico de barrido, se puede monitorizar en todo momento la erosión de la muestra. Es importante comprobar que el haz electrónico que excita los electrones Auger está dirigido al centro del cráter provocado por el cañón de iones. La forma del cráter se observa en la Fig 3.8, una imagen obtenida mediante MEB convencional. Las dimensiones son aproximadamente $3 \cdot 1 \text{ mm}^2$ mientras que el tamaño del haz no sobrepasa la décima de mm^2 . La imagen

presenta una serie de anillos concéntricos a modo de curvas de nivel en un mapa. El contraste, obtenido a partir de electrones secundarios, proviene de la composición de las capas que afloran.

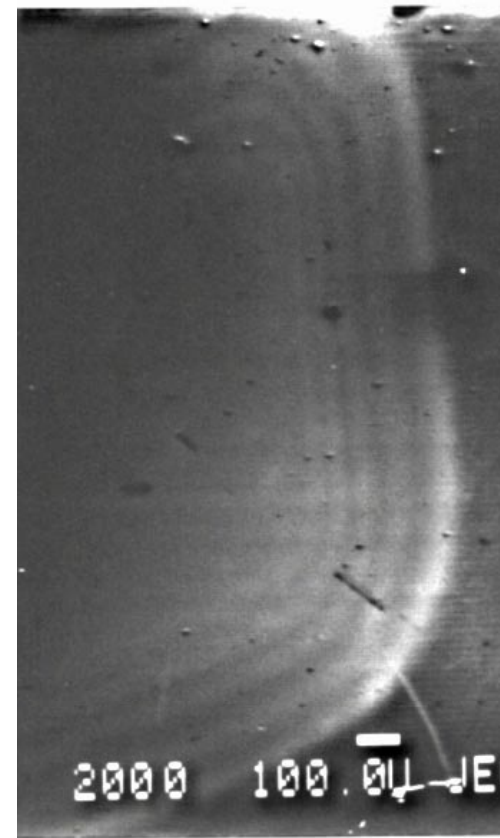


Fig 3.8, imagen MEB del cráter producido en la muestra NC4 durante el estudio de análisis composicional por Auger.

3.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

El estudio de MET se dividió en dos apartados. El primero es el método convencional con el que se investigó el tamaño de grano de las muestras, tanto en sección plana como transversal. El segundo consistió en el análisis de las capas en sección transversal.

3.5.1 MICROSCOPIA CONVENCIONAL

Varias muestras fueron examinadas a través un microscopio de alta resolución con un voltaje acelerador de 200 kV. Las imágenes que muestro a continuación son fruto de una colaboración con el grupo del profesor Josef Fidler de la Universidad Técnica de Viena.

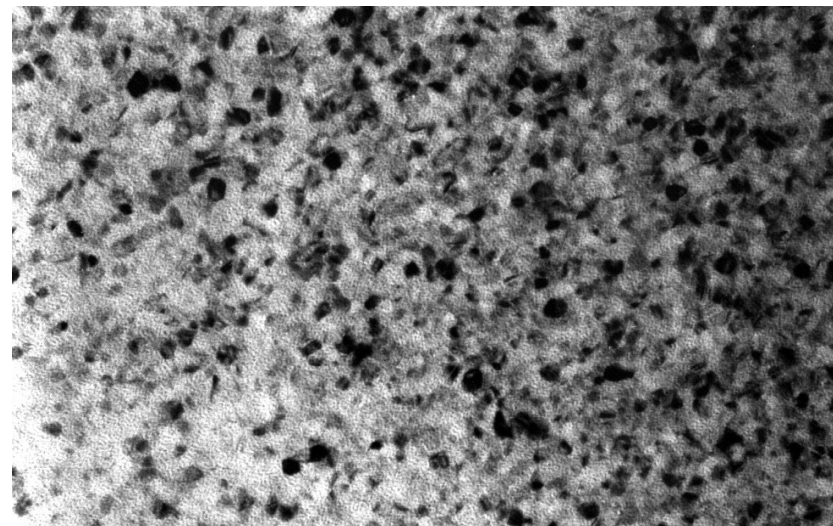


Fig 3.9, micrografía en campo claro de la muestra NC11 observada en sección planar.

La figura 3.9 muestra una imagen de la multicapa NC11 obtenida con una magnificación de 120.000 aumentos en la que se contempla la naturaleza nanocristalina de la muestra. El tamaño de grano medio medido a partir de la micrografía es de 105 Å y difiere del valor obtenido mediante rayos X debido a que según esta técnica se mide en la dirección perpendicular a la superficie de la película.

El patrón de difracción del área mostrado en Fig 3.10, se exhibe a continuación:

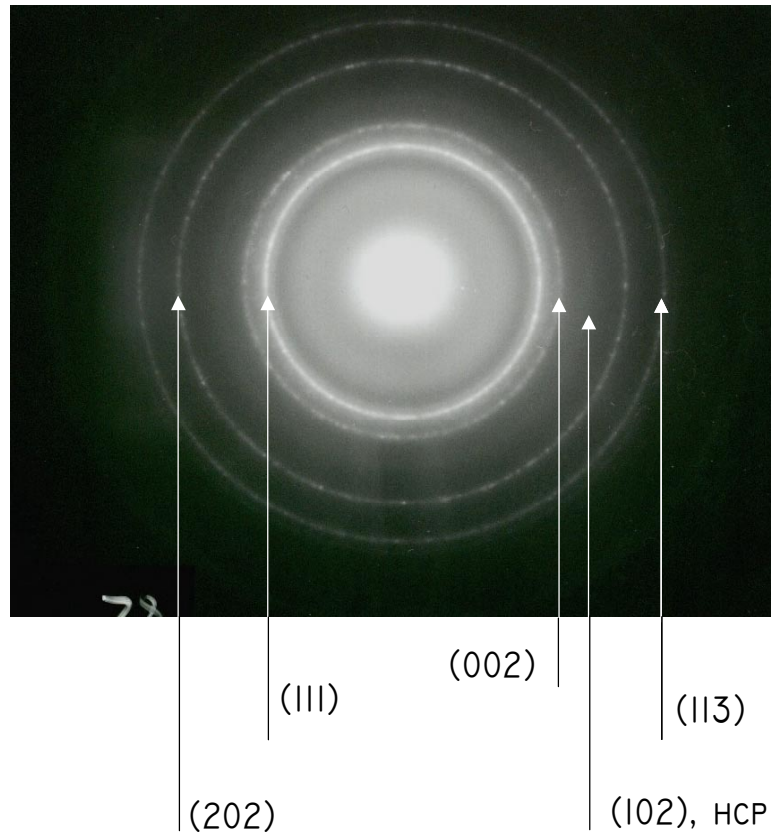


Fig 3.10, difractograma indexado del área observada en la Fig 3.9.

La difracción electrónica es una consecuencia de la dualidad onda-corpúsculo de la radiación. Así un haz de electrones acelerados mediante un voltaje esta asociado con una longitud de onda:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2eVm}} \quad \text{ec 3.1}$$

que al ser de tamaño similar a la distancia interplanar, da lugar a difracción igual que la radiación X. La consecuencia es que, al atravesar la muestra, el haz se desvía provocando spots localizados en el caso de los monocristales y una serie de anillos en los policristales.

La ley de Bragg sufre una ligera modificación: se suele aproximar el seno por su ángulo debido al pequeño ángulo que el haz se ve deflectado.

$$2d\Theta = n\lambda \quad \text{ec 3.2}$$

pero $\Theta = R/L$, siendo R el radio del anillo y L la llamada longitud de cámara o distancia de la muestra a la pantalla, así que:

$$2dR = \lambda L \quad \text{ec 3.3}$$

Ahora $2R$ es el diámetro del anillo y el término λL es una constante para cada sesión de microscopía con lo que de la comparación del diámetro de los anillos de un difractograma se obtiene la distancia interplanar de los cristales que forman la muestra.

$$D_1 d_1 = D_2 d_2 \quad \text{ec 3.4}$$

De esta manera se han indexado los anillos mostrados en la Fig 3.10, siendo el hecho más destacable la aparición de un muy tenue anillo correspondiente a una reflexión de Co hexagonal.

Esta muestra fue asimismo preparada para sección transversal obteniéndose las siguientes imágenes.

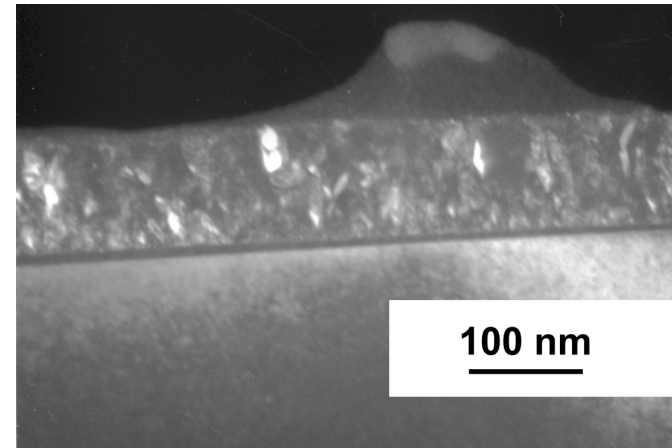


Fig 3.11, imagen en campo oscuro de la muestra NC11 en sección transversal.

La micrografía de la Fig 3.11 obtenida en condiciones de campo oscuro muestra un gran número de granos preferentemente elongados en la dirección de crecimiento de la película (compárense con los obtenidos en la sección

planar, Fig 3.9, prácticamente circulares), hecho que supone una deposición casi-columnar.

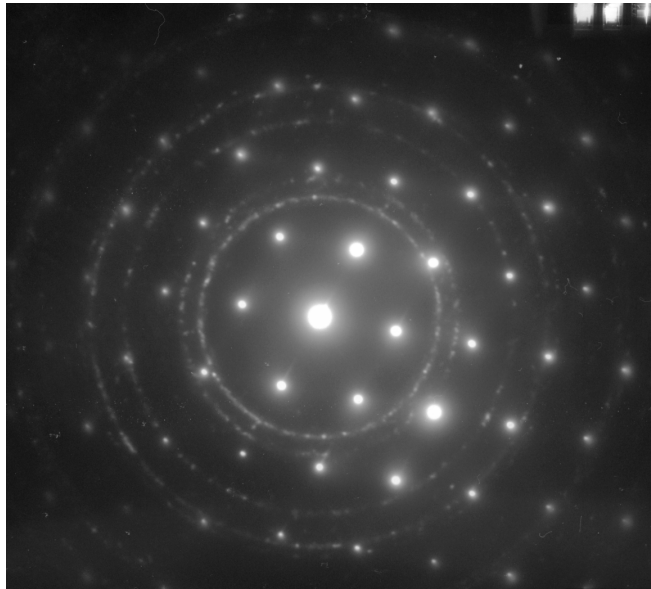


Fig 3.12, difractograma del area observada en la Fig 3.11.

El difractograma que se obtiene en sección transversal (Fig 3.12) es una combinación de spots puntuales correspondientes al sustrato de Si monocristalino y de anillos debidos a los cristales de tamaño nanocristalino de Co y Ni.

Además se ha conseguido contraste debido a las multicapas a través de la inclinación de la superficie de la muestra respecto del haz incidente.

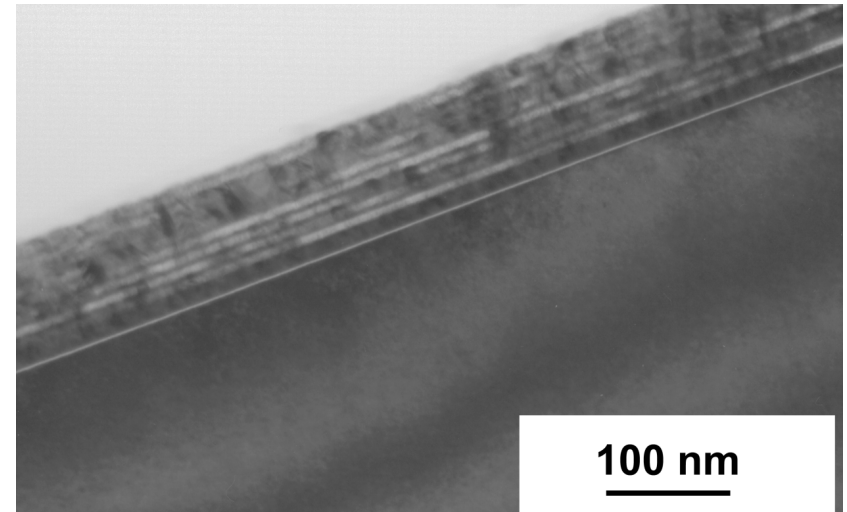


Fig 3.13, imagen de la muestra NC11 en sección transversal.

La muestra NC7 fue igualmente observada en sección planar con el objeto de analizar el efecto de la temperatura de crecimiento en el tamaño de grano.

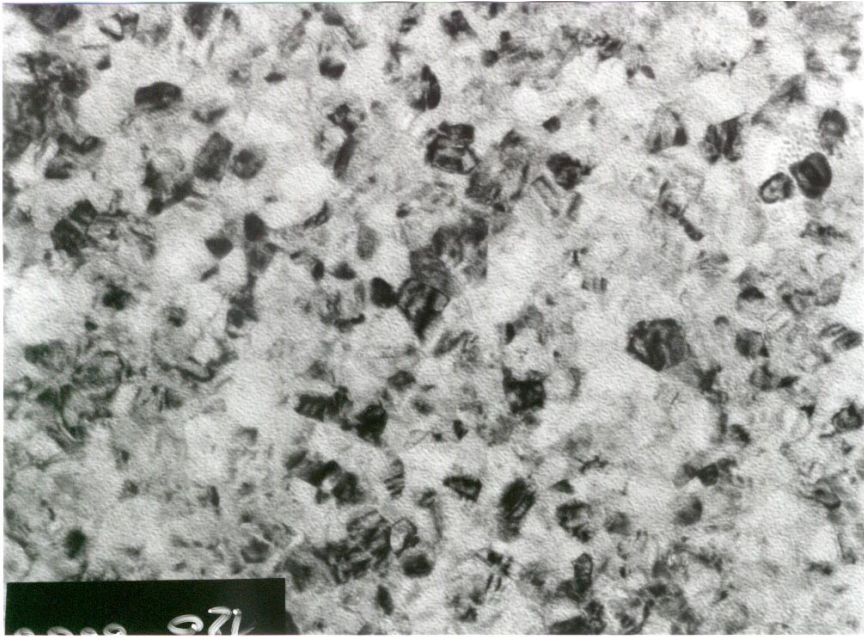


Fig 3.14, micrografía en campo claro de la muestra NC7 observada en sección planar.

La figura 3.14 muestra claramente el notable crecimiento de los granos cristalinos de la muestra depositada a 275 °C, que en media doblan a los de la multicapa NC11, de igual composición y depositada a temperatura ambiente. Las dos imágenes fueron obtenidas con la magnificación de 120.000

aumentos y se muestran con la misma escala tras ser escaneadas.

El difractograma (Fig 3.15) es ligeramente distinto al del caso anterior, ya que, dado que existe una mayor coherencia cristalina, los anillos de difracción dejan de ser continuos para estar ahora formados por spots de cierto tamaño.

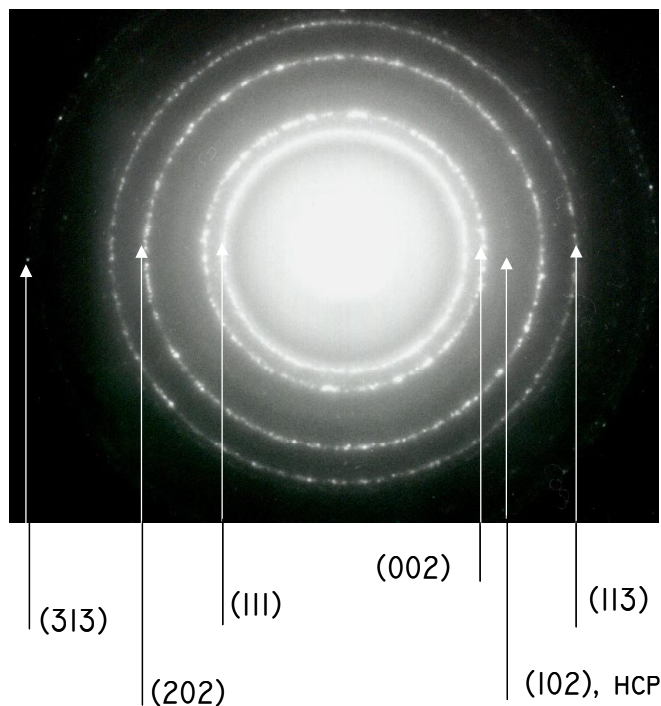


Fig 3.15, difractograma indexado del area observada en la Fig 3.14.

3.5.2 MICROSCOPIA GIF

Se estudiaron cuatro muestras: NC4, NC6, NC7 y NC9. Dichas películas fueron elegidas de manera que se abarcasen los parámetros de crecimiento más significativos: espesor de las capas de Ni y temperatura de depósito.

Los resultados que de microscopía presentados a lo largo de este apartado fueron realizados en un microscopio JEOL 4000 DX de 400 kV, propiedad del instituto ENEA de Roma, Italia, y gracias a la colaboración de la Dra. Amelia Montone.

Los componentes de las multicapas, Ni y Co, siendo vecinos en la tabla periódica, hacían muy difícil la obtención de contraste entre ellos mediante las técnicas convencionales por lo que se optó por un microscopio equipado con un GIF (Filtro de imagen Gatan) [WIL 96].

Una micrografía usual como la de la figura 3.16 únicamente permite distinguir el sustrato de Si, gris, en la parte superior de la imagen; la película, más oscura, en la parte central; y la cola (blanca) en la parte inferior. Este contraste, que es debido a la gran diferencia de densidad entre los constituyentes (el haz electrónico se dispersa más al

colisionar con los átomos más pesados), no permite, sin embargo, resolver el Co del Ni.

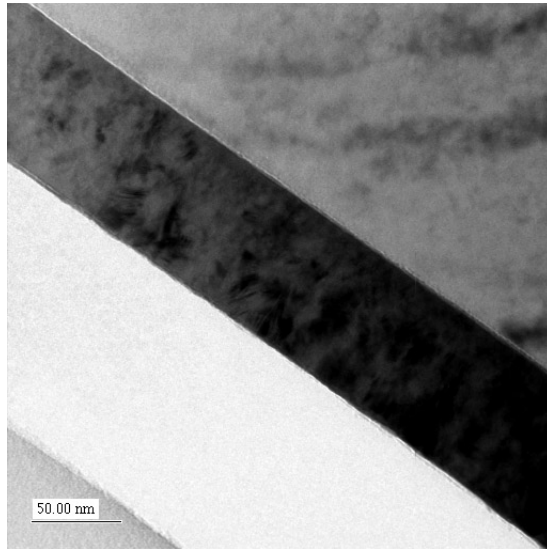


Fig 3.16, micrografía MET de la NC6.

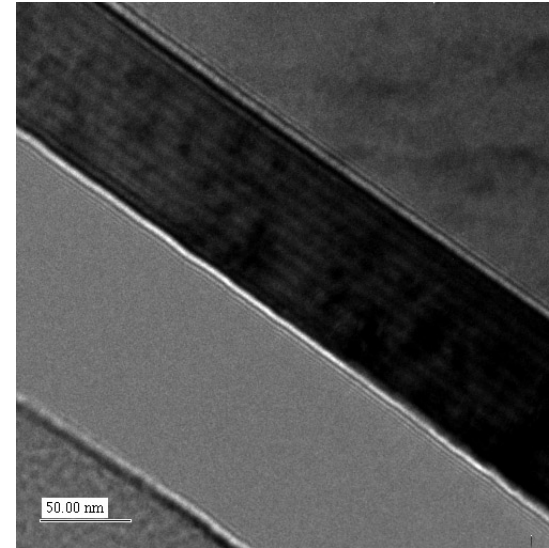


Fig 3.17, micrografía fuera de foco de la NC6.

Una de las técnicas más empleadas tradicionalmente para la obtención de contraste consiste en desenfocar la imagen. Así, mostramos en la figura 3.17 una imagen fuera de foco de la misma área en la que se comienza a advertir diferencias de contraste entre ambos metales constituyentes, si bien la calidad de la imagen no posibilita un estudio detallado de las capas. Aparecen además dos franjas de Fresnel entre

película- substrato y película- cola, que vendrían a ser como cambios del índice de refracción en óptica convencional.

Alternativamente, empleando el dispositivo GIF en condiciones de foco (véase el capítulo anterior) se halla un claro contraste entre las capas de ambos elementos como se ve en la Fig 3.18, que nuevamente muestra la misma región de la película que en las ocasiones anteriores. Para todo el estudio se empleó una ventana situada en torno a los 60 eV, energía correspondiente al Co. Por tanto, las regiones claras corresponden a este elemento mientras que en oscuro encontramos tanto el Ni como el sustrato de Si.

En esta imagen se distinguen una serie de manchas debidas a granos con distintas orientaciones. Es un hecho interesante que la mayoría de ellos atraviesen varias de las bicapas por lo que se puede argumentar que el crecimiento del Ni y Co es coherente. Este punto está, por tanto, de acuerdo con el hecho de haber detectado solamente reflexiones CCC para el Co en la difracción de rayos X y que en los difractogramas de electrones apenas haya trazas de reflexiones correspondientes al sistema hexagonal.

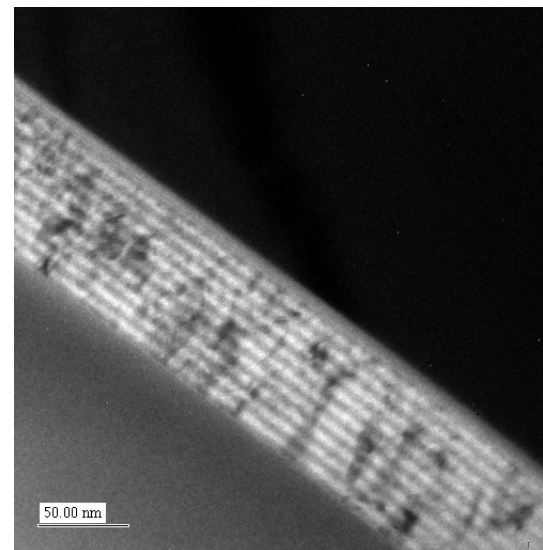


Fig 3.18, micrografía filtrada en energía en el borde M del Co.

La imagen anterior puede ser todavía mejorada mediante un procesamiento digital de la misma consistente en restar punto a punto una imagen “de fondo”, de manera que se elimina el contraste debido a otros motivos y permanece sólo el causado por la diferencia de composición química dando lugar a un mapa del elemento deseado.

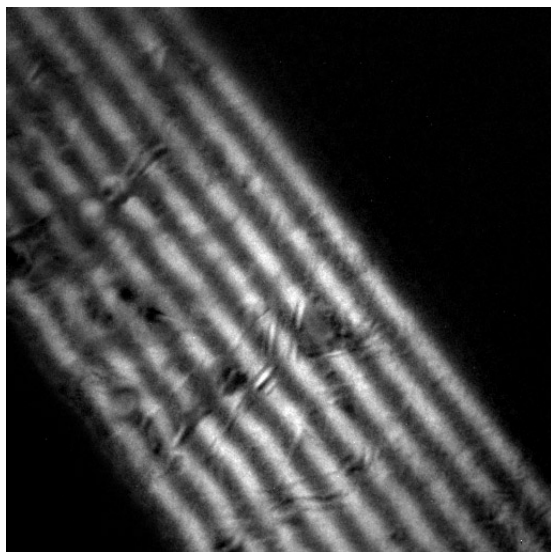


Fig 3.19, mapa de Co obtenido mediante el GIF para la muestra NC6.

La imagen final que se obtiene (véase la figura 3.19) posibilita un buen estudio de la calidad de las películas. Las capas son continuas y mantienen un espesor constante a lo largo de la ventana de observación. Se puede medir el espesor de las capas, cuyo valor se corresponde con el nominal. Puede observarse también la rectitud de las primeras interfases (las

de la derecha) y como a medida que se van depositando más capas crece la rugosidad de las mismas.

La muestra NC4, mostrada en la figura 3.20, refleja una situación muy similar para el caso de las películas 150-50: las capas son rectas y continuas y los espesores de las mismas están en buen acuerdo con los nominales.

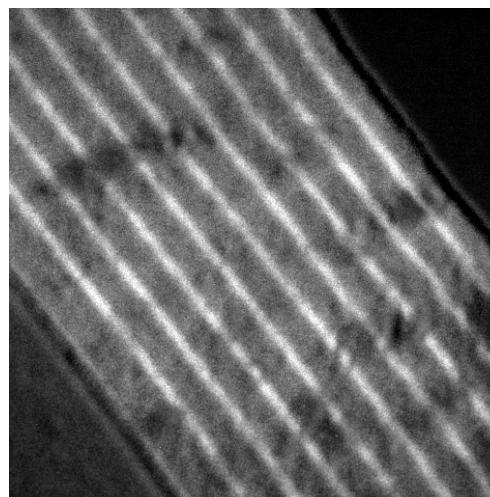


Fig 3.20, mapa de cobalto para la muestra NC4.

En esta ocasión la primera capa depositada (Ni, oscura) se encuentra a la izquierda de la imagen. La última debería ser,

por tanto, blanca como corresponde al Co, pero no se ve: la última capa está muy oxidada como ya se detectó mediante MAB.

La influencia de la temperatura en el crecimiento, que ya se apuntaba durante los difractogramas de rayos X, se puede apreciar ahora de manera mucho más gráfica. Las muestras NC7 y NC9 presentan el siguiente contraste:

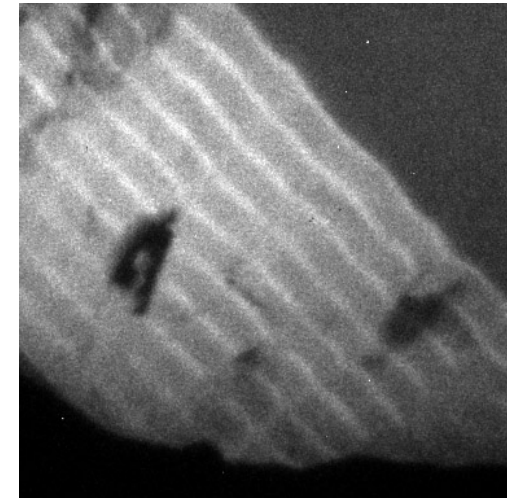
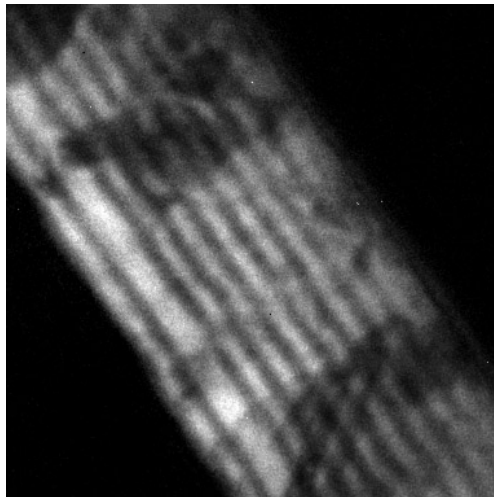


Fig 3.21, mapa de cobalto en la NC7, arriba y NC9, abajo.

En efecto, la zona más próxima al sustrato (la derecha en NC7 y la izquierda en la NC9) parece estar caracterizada por una gran difusión de Ni y Co, lo que se traduce en una región no bien definida en las micrografías. Sin embargo el contraste se acentúa en la medida en la que el material se deposita: las últimas capas son las que menos tiempo sufren la activación térmica y por tanto presentan una menor difusión. La temperatura de deposición parece tener además gran

influencia en la rugosidad, que, si bien no se ha medido, sí es evidente de las imágenes.

A título de curiosidad se observa cómo en la NC7, la secuencia Co-Ni-Co está interrumpida debido a un error experimental durante el crecimiento. En su lugar se encuentra Co-Co-Co. Este error no se observó mediante la difracción de rayos X de ángulo bajo debido a que se conservaba el espesor total de la película.

3.6 ESPECTROMETRÍA EELS

Dado que el GIF es, a fin de cuentas, un espectrómetro puede ser empleado para hacer un análisis composicional de las multicapas. De hecho, los resultados presentados hasta el momento, MAB y MET, parecen ser contradictorios ya que la claridad y planitud de las interfases que detectamos con el MET no parecen corresponderse con la magnitud de la interdifusión que se observó en el MAB.

En las condiciones en que se midieron los espectros (6000 aumentos), esta técnica proporciona una resolución de 20 Å con la condición de focalizar mucho el haz. Se pueden hacer, por tanto, estudios locales pero no perfiles composicionales. El análisis consistió en realizar múltiples espectros intentando extraer información del centro de las capas y de las regiones interfaciales.

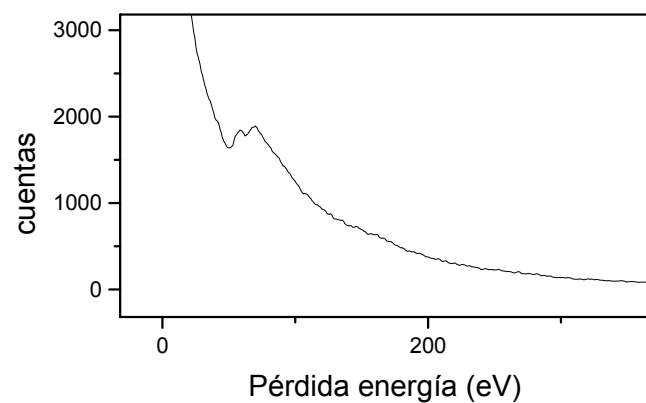
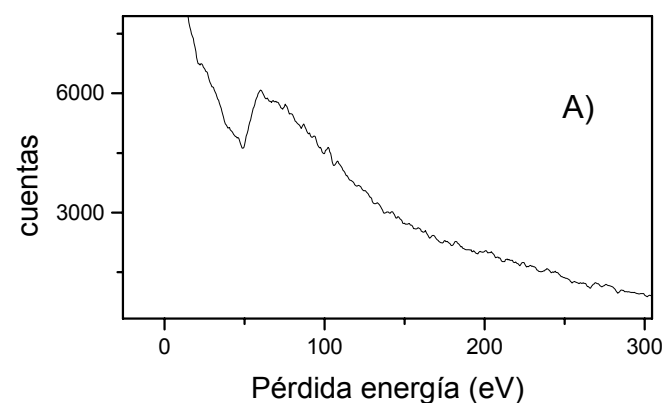


Fig 3.22, espectro EELS en la muestra NC4.

En la figura 3.22 se puede apreciar un ejemplo de un espectro obtenido en una zona lateral de una capa, en la que aparecen dos picos correspondientes a las transiciones del borde M del Co (60 eV) y del Ni (68 eV). Se encontraron también regiones en las que únicamente se encontraba Co o Ni, tanto en la NC4 como en la NC6 (Fig 3.23).



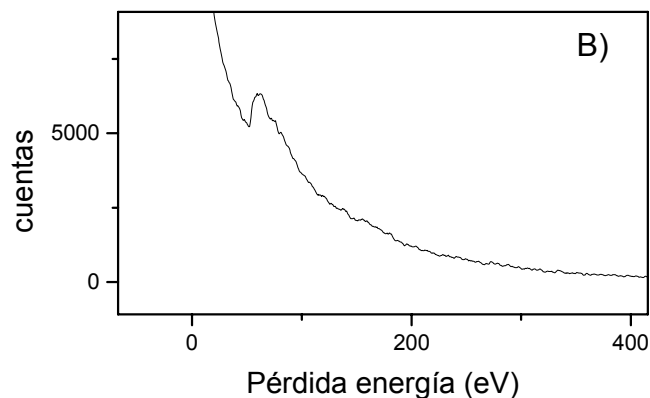


Fig 3.23, evidencia de Co puro en las muestras NC6 (A) y NC4 (B) medida mediante EELS.

Desgraciadamente de estas medidas no se puede determinar la anchura de la región de Co o Ni puros por lo que no se puede descartar que las interfases sean poco abruptas, como, por otra parte indican los resultados de Auger. La contradicción entre ambas técnicas puede estar motivada las propias limitaciones de cada cual. Por parte de la espectrometría EELS, a la vista de las gráficas 3.23, no es descabellado pensar en la existencia de una pequeña

presencia –comparable al ruido experimental- del elemento minoritario en lo que considero como capas puras. En el caso de la MAB, la propia resolución de la técnica (los electrones se extraen desde una profundidad máxima de 20 Å [BRI 90]) combinada con la rugosidad provocada por el ataque iónico (de similares dimensiones) sitúan a la técnica muy al límite de sus posibilidades para medir la periodicidad de las multicapas 50-50. De hecho en la muestra 150-50 estudiada sí se obtiene un pico de Ni de composición prácticamente pura. Además, la erosión en forma de cráter es responsable de que en la medida de las capas más internas se encuentren resultados que indican una mayor interdifusión (como en la Fig 3.6), por lo que la MAB no debería ser empleado más que en las proximidades de la superficie.

3.7 CONCLUSIONES

En este capítulo he presentado las muestras preparadas para la realización del presente trabajo, una serie de multicapas de Co y Ni crecidas por *sputtering*. La caracterización estructural ha sido llevada a cabo mediante diversas técnicas gracias a las que se han alcanzado las siguientes conclusiones:

- Las muestras son nanocristalinas con un tamaño de grano del orden de 130 Å. Tanto el Ni como el Co adoptan el sistema CCC.
- Se ha comprobado la estructura multicapa: las capas son continuas y de espesor coincidente con el nominal. Éstas están más definidas en las muestras crecidas a T. ambiente.
- Hasta donde permiten establecer las técnicas empleadas, las intercaras no son estrictamente abruptas.

3.8 BIBLIOGRAFÍA

[CUL 78] B.D. Cullity, *Elements of X Ray Diffraction*, Ed. Addison Wesley, Londres (1978).

[GAL 95] J.M. Gallego, D. Lederman, S. Kim e I.K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995).

[PRA 95] C. Prados, D. García, F. Lesmes, J. J. Freijo y A. Hernando, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995).

[FUL 92] E. Fullerton, I.K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B* **45**, 92 (1992).

[BRI 90] D. Briggs y M.P. Seah, *Practical surface analysis Vol 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1990 John Willey & Sons.

[WIL 96] David B. Williams y C. Barry Carter (editores), *Transmission electron microscopy: A text book for Materials Science (Spectrometry IV)*, 1996 Plenum Press, New York.

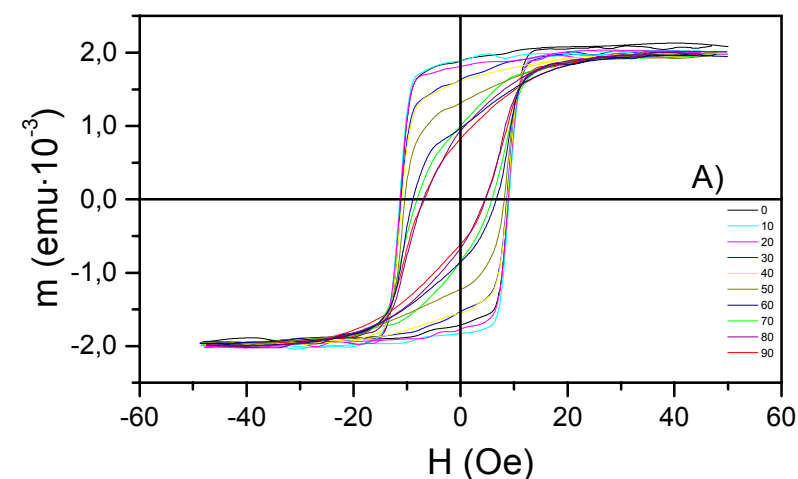
CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

Este capítulo pretende servir de introducción para el próximo, que trata sobre la relajación magnética y constituye el núcleo del trabajo. Aquí mostraré la anisotropía presente en las muestras y sus procesos de imanación. Posteriormente, exhibiré resultados obtenidos a bajas temperaturas a partir de los cuales se deduce la existencia de un interesante fenómeno conocido como anisotropía inducida por canje.

4.1 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA A TEMPERATURA AMBIENTE

La caracterización magnética a temperatura ambiente fue llevada a cabo mediante la medida de ciclos de histéresis bien utilizando el VSM, bien mediante efecto Kerr midiendo siempre la imanación en el plano de la película.

El primer hecho destacable es la presencia en todas las muestras de una marcada anisotropía uniáxica en el plano tal y como se desprende de la gráfica 4.1. En la Fig 4.1 (A) muestro una serie de ciclos medidos en el plano a intervalos de 10° mientras que en la Fig 4.1 (B) represento, mediante un diagrama polar sin escala, los valores de la coercitividad (a trazos) y de la imanación de remanencia (línea continua).



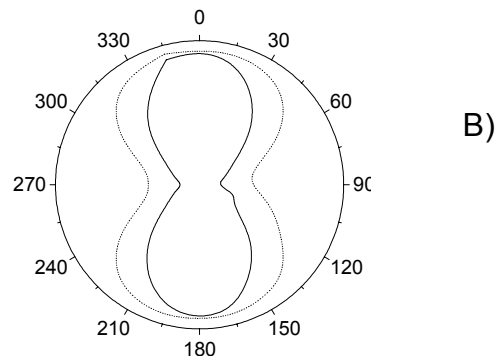


Fig 4.1, ciclos de histéresis de la muestra NC8 (A) y diagrama polar de la coercitividad y remanencia (B).

Esta anisotropía podría tener su origen en el magnetron del sputtering dado que las muestras fueron crecidas en presencia de un campo magnético que indujo una dirección de fácil imanación.

Para comprobar la influencia del magnetron sobre la distancia a la que se deposita la película pueden observarse los ciclos de las muestras NC3 y NC6, crecidas a la misma temperatura pero a una altura distinta del blanco.

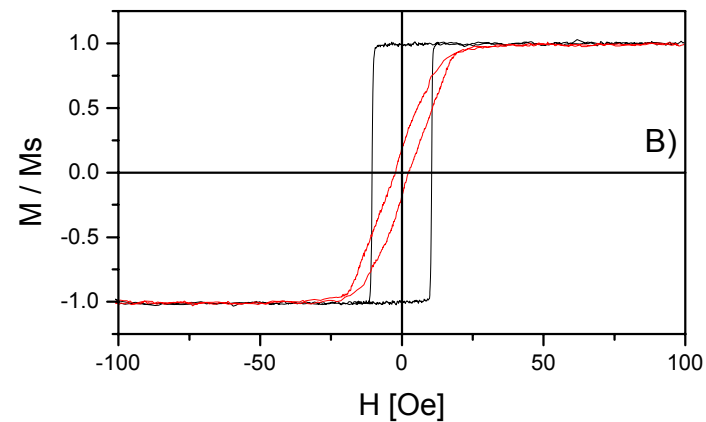
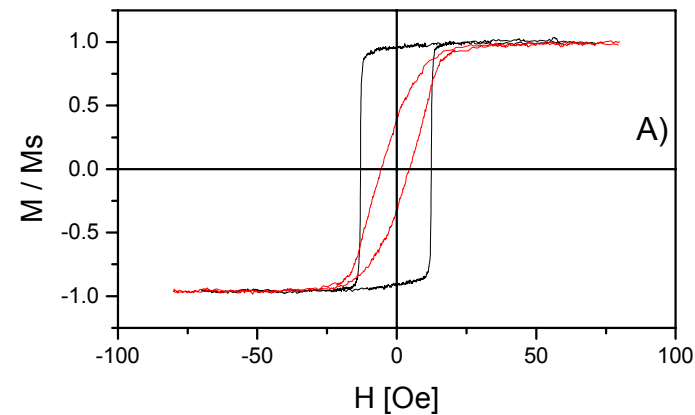


Fig 4.2, ciclos de histéresis a lo largo de los ejes fácil y difícil en las muestras NC3 (A) y NC6 (B).

A pesar de que la muestra NC6, crecida a 5 cm. del blanco, exhibe un ciclo de histéresis algo más cuadrado a lo largo del eje de fácil imanación y otro más estrecho según el difícil, el dato cuantitativo que se puede obtener a partir de los ciclos difíciles es el campo de anisotropía que vale aproximadamente 20 Oe para las dos muestras. Sin embargo la distinta pendiente de los ciclos según el eje difícil es indicativo de una diferente distribución de anisotropías en las muestras, motivada por diferencias microestructurales entre ellas.

La temperatura de depósito, en cambio, sí presenta una importancia capital en la anisotropía inducida en las muestras. Como se observa en la muestra NC9 crecida a 275 °C (ver Fig 4.3), no se aprecia apenas diferencia entre el ciclo según la dirección fácil y difícil.

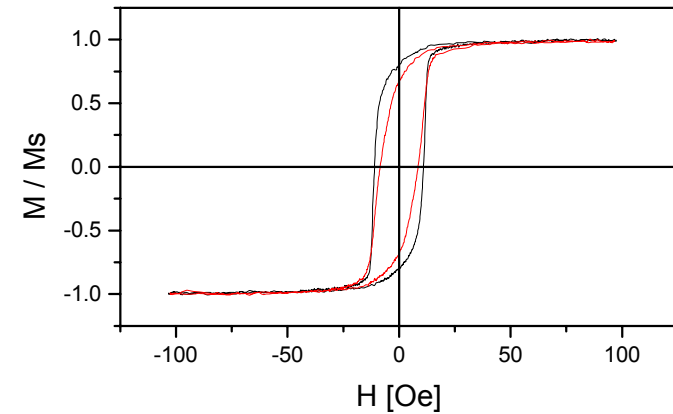


Fig 4.3, ciclos de histéresis de la muestra NC9 a lo largo de los ejes fácil y difícil.

El estudio de la histéresis de todas las muestras queda resumido en tabla XI, en la que se recuerdan las características de crecimiento de las muestras y se incluye el valor del campo coercitivo de los ciclos medidos según la dirección de fácil imanación.

Tabla XI. Características de las muestras y campo coercitivo.

MUESTRA	Ni / Co (Å)	DIST. (MM)	TEMP	H COER.
NC1	33-33	100	RT	5.8 OE
NC2	100-33	100	RT	7.8 OE
NC3	50-50	100	RT	6.1 OE
NC4	150-50	100	RT	7.5 OE
NC5	50-50	100	275 °C	12.7 OE
NC6	50-50	50	RT	5.5 OE
NC7	50-50	50	275 °C	10.5 OE
NC8	150-50	50	RT	10 OE
NC9	150-50	50	275 °C	11 OE
NC11	50-50	100	RT	7 OE
NC12	150-50	100	RT	7.7 OE
NC13	200-50	100	RT	10.4 OE

Si bien los valores son bastante parecidos puede establecerse una relación entre los parámetros de crecimiento y la coercitividad: por un lado puede observarse que los valores más bajos son aquellos correspondientes a las muestras de pequeño espesor de Ni crecidas a temperatura

ambiente. Por otra parte, los valores más elevados de la coercitividad están asociados con las muestras crecidas a alta temperatura.

La diferencia de comportamiento de la desimación en función del espesor de las capas de Ni en muestras crecidas a temperatura ambiente constituirá uno de los puntos fundamentales de discusión en el próximo capítulo y lo trataré entonces.

El endurecimiento de las muestras crecidas en caliente puede tener origen, por su parte, en la diferente microestructura de este tipo de muestras que, como se vio por MET exhibían un tamaño de grano muy superior al de las muestras crecidas a T.A.

Paso ahora a estudiar los procesos que rigen la inversión de la imanación de las muestras.

Para apoyar los ciclos longitudinales presentados hasta ahora en los que se observa una anisotropía uniáxica efectiva, se han realizado ciclos transversales mediante efecto Kerr longitudinal de la forma que se explica en el capítulo 2 de esta memoria (no debe confundirse ciclo transversal con efecto Kerr transversal).

La forma de obtener los ciclos fue medir uno longitudinal y, a continuación y en las mismas condiciones, uno transversal. Los ciclos se normalizaban dividiendo ambos ciclos por el factor correspondiente a la imanación de saturación del longitudinal. El ciclo transversal registrado de esta manera se representa con el longitudinal medido a 90° del mismo.

Los ciclos longitudinales son análogos a los obtenidos mediante VSM en los que se muestra un eje fácil caracterizado por un ciclo cuadrado y un eje difícil a 90° .

Los ciclos transversales correspondientes también reflejan una anisotropía uniáxica pero quizá de una manera menos intuitiva.

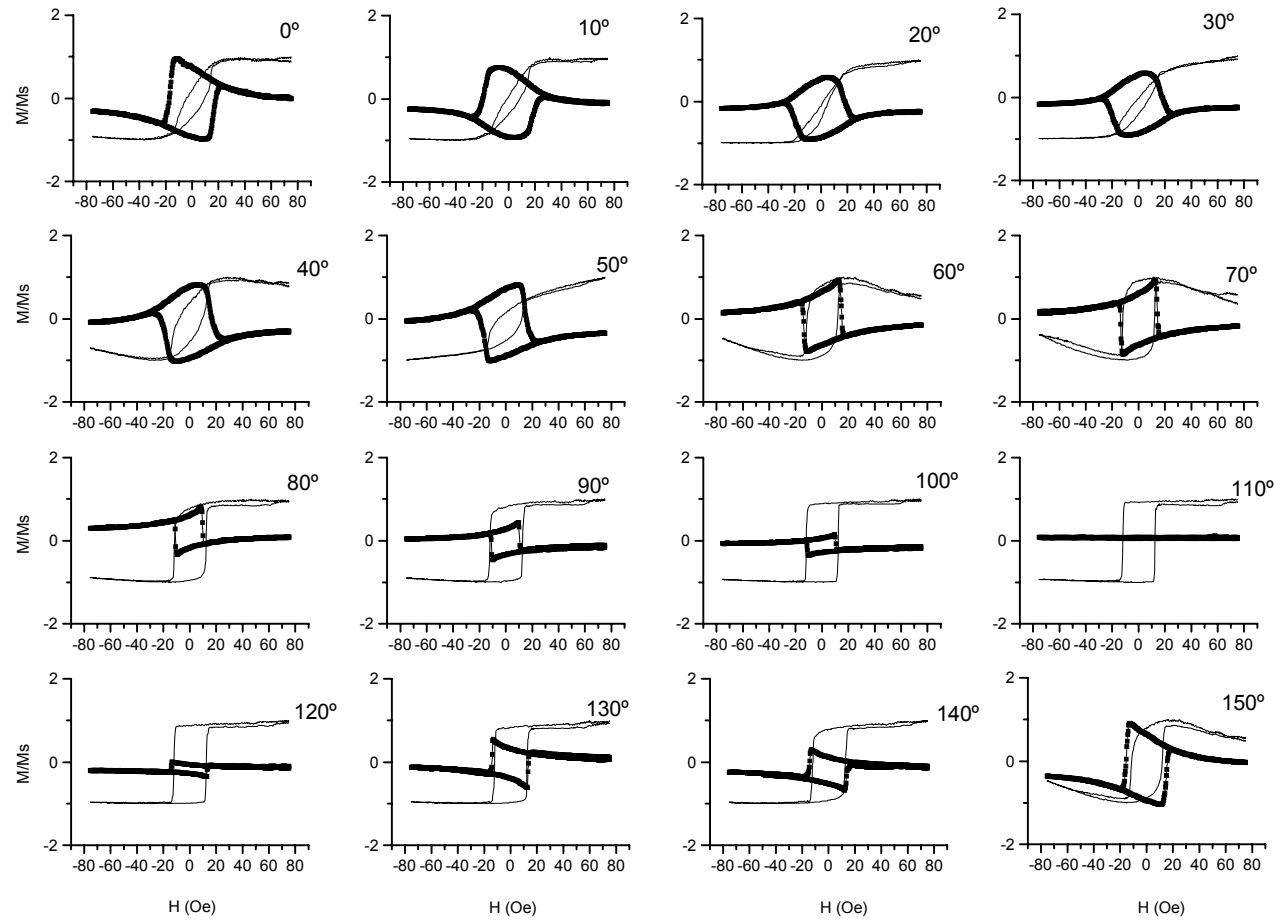


Fig 4.4, ciclos longitudinales (trazo fino) y transversales (trazo grueso) para distintos ángulos obtenidos por efecto Kerr para la muestra NC11.

Para tener una visión más sencilla de los ciclos transversales propongo el siguiente esquema.

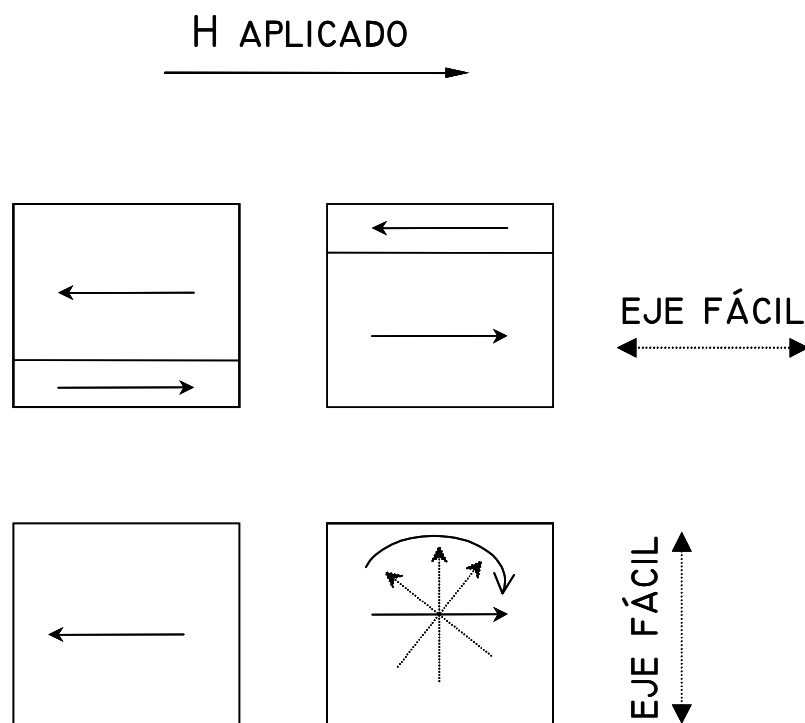


Fig 4.5, esquema explicativo de los ciclos transversales.

En la figura 4.5 (parte superior) la dirección del eje fácil concuerda con la del campo aplicado y es el caso de los 110° de la figura 4.4. El ciclo longitudinal es cuadrado, casi biestable. El transversal, sin embargo, no recoge ninguna contribución. Esta situación es propia de una desimanación por desenganche de una pared.

El caso inferior de la Fig 4.5, correspondiente a los 20° , es un ciclo mayoritariamente de rotaciones: el momento detectado en la dirección transversal es máximo en torno a la remanencia. El ciclo es redondeado debido a lo gradual del giro pero no alcanza el valor de la saturación, hecho que indica una desviación respecto de una rotación coherente total.

El resto de ciclos mostrados en la Fig 4.4 es combinación de los procesos descritos anteriormente: se produce una rotación de los momentos hasta alinearse a lo largo de la dirección fácil, momento en el que una pared se dispara y sitúa a los momentos de nuevo según el eje fácil pero en sentido contrario. Finalmente el campo aplicado creciente rota la dirección de la imanación hasta saturar la muestra.

El modelo de Stonner-Wohlfarth (S-W) [STO 48], representado esquemáticamente en la figura 4.6, permite el cálculo de la posición de equilibrio de la imanación de un sistema a partir de la minimización de la energía del mismo teniendo en cuenta únicamente los términos Zeeman y de anisotropía como se describe en la ec. 4.1.

$$E = -m \cdot H \cos \Theta + K \sin^2 \Psi \quad \text{ec. 4.1,}$$

siendo Θ y Ψ los ángulos formados por la imanación con el campo y el eje de anisotropía, respectivamente.

El cálculo fue realizado derivando la expresión de la energía e igualándola a cero. Posteriormente se fijaba theta y se daban valores a H a partir de los cuales se obtenía M y se representaba el ciclo, como se muestra en la figura 4.7.

Este modelo es de gran sencillez ya que descarta las interacciones de canje y dipolar y reduce, por tanto, los procesos de imanación a la rotación coherente. Por un lado se considera que el canje es la energía de mayor magnitud por lo que admite su minimización completa a lo largo de todo el proceso de imanación. Por otro se elige una partícula de

tamaño tal que sea monodominio. Si bien son pocos los sistemas que siguen fielmente este mecanismo, puede verse que, con ciertas desviaciones, el modelo es capaz de dar una aproximación razonable.

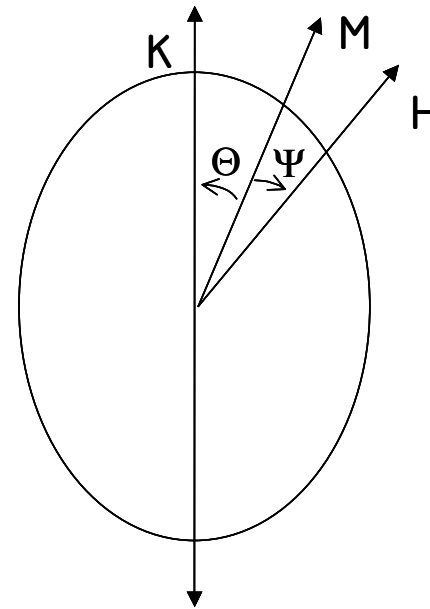


Fig 4.6, esquema del modelo de S-W.

De hecho, si se comparan los ciclos obtenidos según el modelo (Fig 4.7) a los experimentales de la figura 4.5, la similitud en la forma es notable. Hay, no obstante, desviaciones importantes:

1. La primera tiene que ver con el campo al que se produce la inversión. Según el modelo, cuando la muestra está orientada con su eje fácil paralelo al campo, ésta se produce bajo un campo $H = H_k = \frac{2K}{\mu_0 M_s}$, denominado campo de anisotropía.

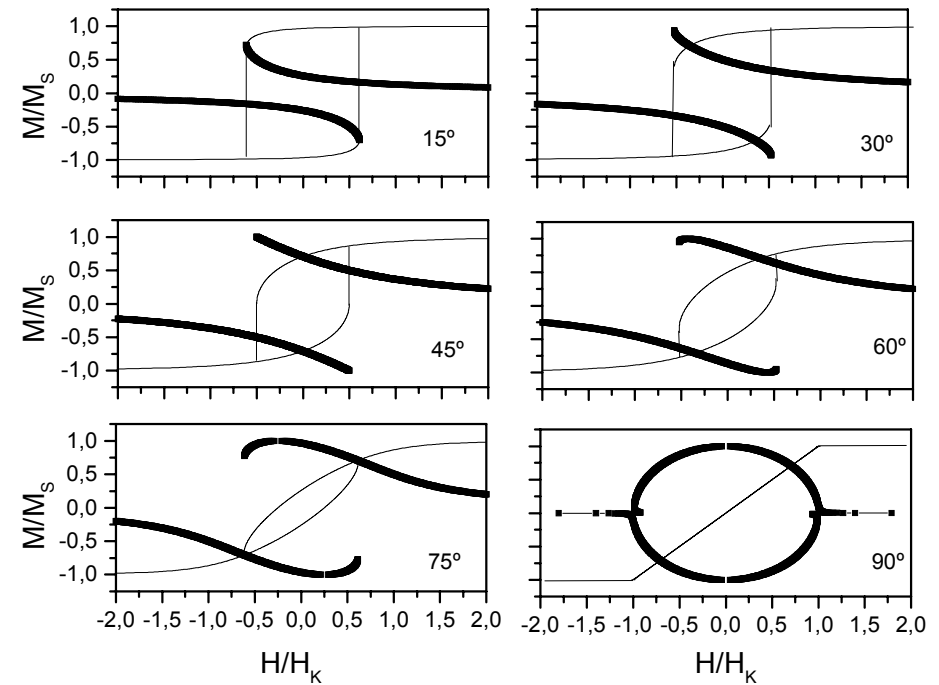


Fig 4.7, ciclos longitudinales y transversales obtenidos a partir del modelo de Stonner-Wohlfarth para distintas orientaciones del eje de anisotropía respecto al campo aplicado.

El campo de anisotropía da el valor para el que se satura la muestra cuando se orienta con su eje fácil perpendicular al campo aplicado. Aunque no es fácil de calcular de los ciclos

experimentales, H_K ronda los 30 Oe mientras que el campo de inversión según el eje fácil es de sólo 10 Oe.

2. El ciclo longitudinal experimental según el eje difícil presenta histéresis por lo que no puede estar exclusivamente asociado a un mecanismo de rotación puramente reversible como el que rige el modelo de S-W.

El empleo de los ciclos transversales, por tanto, ha facilitado la determinación de los mecanismos de imanación en las muestras: se inicia con una rotación de los momentos magnéticos hacia la dirección de fácil imanación, confirmado por el modelo de S-W. Continúa con un brusco cambio debido a la propagación de paredes que tienden a imanar la muestra según en eje fácil pero en sentido contrario y termina con la aproximación a la saturación debida, nuevamente, a la rotación.

4.2 VISUALIZACIÓN DE DOMINIOS POR EFECTO KERR

La muestra NC4 fue estudiada mediante el efecto Kerr transversal con el objeto de observar los dominios presentes y su evolución con la aplicación de un campo externo variante. La idea del experimento consiste en reproducir la curva de desimanciación del ciclo de histéresis a través de imágenes Kerr. La muestra fue orientada a lo largo del eje de fácil imanación, que forma un pequeño ángulo con la dirección vertical en las imágenes. Éstas tienen aproximadamente unas dimensiones de 200 μm . de lado y fueron obtenidas mediante la sustracción punto a punto de una imagen de referencia grabada en la saturación.

La secuencia que se aprecia es la aparición, en primer lugar, de unas pequeñas regiones invertidas en las proximidades de las esquinas de la muestra, allí donde el campo dipolar desimanador es mayor (imágenes 1 a 3). Al aumentar el campo aplicado, las regiones invertidas crecen ligeramente (imágenes 4 a 6) hasta que percolan formando un dominio de mayor tamaño. La pared que lo limita ha adquirido un tamaño

tal que puede propagarse sin incrementar la energía del sistema. Este paso coincide con el gran salto Barkhausen presente en los ciclos de histéresis de las muestras. A medida que el campo sigue creciendo, la imanación tiende a la saturación a base de reducir la superficie de las regiones que aún no se han invertido (imágenes 7 y sucesivas). Este mecanismo se conoce como nucleación-expansión-percolación-propagación.

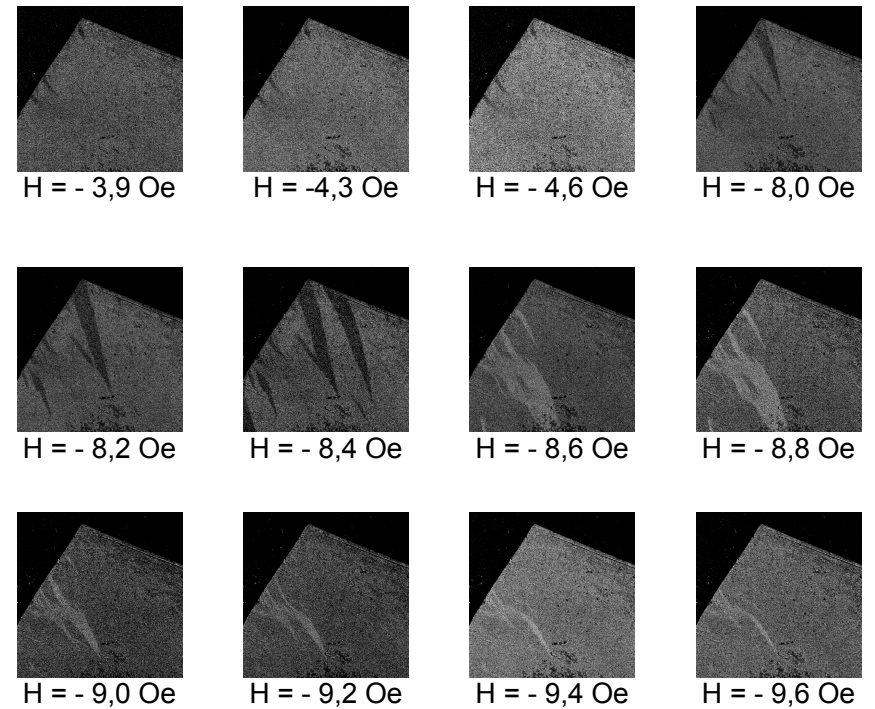


Fig 4.8, evolución de la desimanación por Kerr de la muestra NC4.

4.3 MAGNETORRESISTENCIA

Se entiende por magnetorresistencia (MR) la variación de la resistencia eléctrica que experimenta un material al variar su estado de imanación.

Para designar el valor de la MR emplearé la siguiente convención:

$$MR(\%) = \frac{R - R_{\min}}{R_{\min}} \times 100 \quad \text{ec 4.2}$$

donde R es el valor de la resistencia medida en Ohmios.

Es un efecto de gran aplicación en las cabezas lectoras para grabación magnética o en sensores de campo magnético o corriente eléctrica, por lo que muchos grupos de investigación trabajan en el desarrollo de nuevos materiales que presenten elevados valores de MR. En la actualidad, son dos los caminos seguidos: la GMR (o MR gigante) [BAI 88] propio de

sólidos granulares o multicapas ferromagnético/no magnético y la CMR (o MR colosal) descubierta en óxidos del tipo LaCaMnO [HEL 93].

Existe además una MR común a los materiales 3d y 4f conocida desde finales del siglo pasado y denominada AMR (MR anisótropa) cuyo origen es el acoplo espín-órbita. Su nombre proviene del distinto comportamiento que sufre la muestra según se aplique la corriente excitadora paralela o transversal al campo aplicado (el campo se aplica en el plano de la muestra). En el caso paralelo, un aumento del campo provoca un alineamiento de los espines, a consecuencia del cual las órbitas electrónicas de los átomos del material se sitúan perpendicularmente a la corriente sensora, ofreciendo una mayor sección eficaz de *scattering* y aumentando también la resistencia. En el caso transversal, la alineación de los espines da lugar a órbitas de menor sección eficaz para los electrones de la corriente por lo que un aumento del campo aplicado conlleva una disminución de la resistencia. Este efecto puede llegar a ser del orden del 6% por lo que se encuentra lejos de los 100% del GMR o los 1000% del CMR,

pero dado que es un efecto íntimamente relacionado con la histéresis magnética pueden darse, para materiales blandos, variaciones perceptibles a campos muy bajos y a T ambiente. Dicho de otro modo, ciertos materiales tienen una elevada sensibilidad en %MR por Oe, cualidad también apreciada para dispositivos sensores [PRA 95].

Las medidas que mostraré en la memoria (tanto los ciclos como las relajaciones) fueron obtenidas mediante la técnica de las cuatro puntas, siendo soldados los contactos con tintura de plata. Los cuatro contactos se disponían sobre la muestra en forma de cuadrado con un lado aproximado de 5 mm.

Se ha medido la MR en un grupo de muestras y se han obtenido los valores expuestos en la tabla siguiente:

Tabla XII. Valores de MR según la configuración longitudinal.

MUESTRA	MR (%)
NC8	2,3
NC9	4,5
NCII	3,2
NCI2	2,5

El valor de la MR medida en las muestras es aproximadamente 3%, menor que el publicado por Prados (del orden del 6%) [PRA 95] para muestras de similar composición. Una probable explicación para semejante diferencia es el efecto de las intercaras de la multicapa. Como quedó reflejado en el artículo [LES 96] la MR es debida tanto a la dispersión electrónica en interior de la muestra como en las interfases. Por lo tanto muestras con espesor de bicapa menor y mayor numero de intercaras dan lugar a un efecto más acusado.

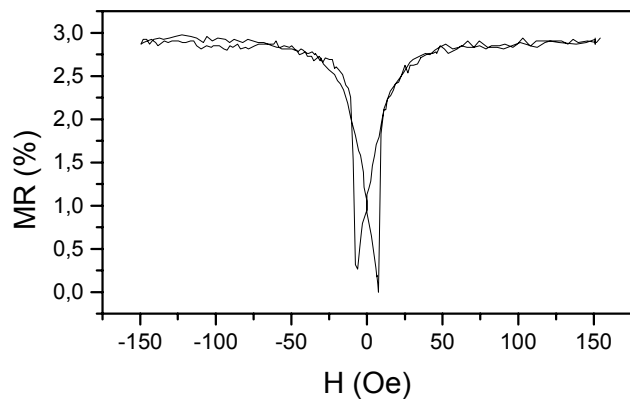


Fig 4.9, ciclo longitudinal de la muestra NC8.

4.4 BAJAS TEMPERATURAS

La caracterización magnética a baja temperatura fue realizada mediante ciclos de histéresis medidos bien en un VSM equipado con un criostato de nitrógeno líquido, bien en un SQUID. Se obtuvieron a intervalos regulares de 10 ó 15 K. De los ciclos se obtiene el campo coercitivo que se representa frente a la temperatura como en la figura 4.10 para el caso de la muestra NC6.

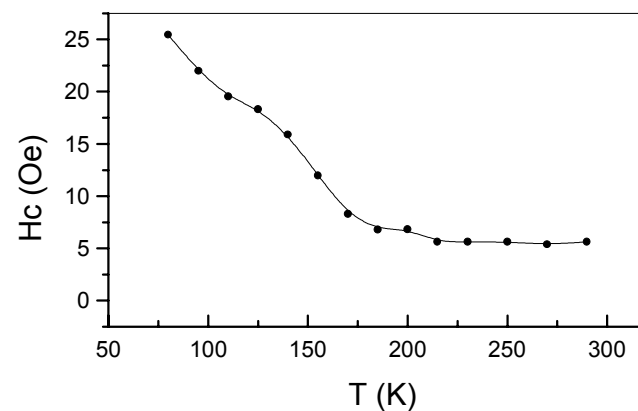


Fig 4.10, evolución del campo coercitivo frente a la temperatura en la muestra NC6.

La evolución que se observa es un pequeño incremento de la coercitividad al decrecer el campo en un intervalo de 300 a 200 K y un brusco aumento de la misma por debajo de 200 K, aproximadamente.

La variación en H_C de la primera región puede describirse mediante la expresión,

$$H_C \propto \frac{K}{M_S} \quad \text{ec 4.3}$$

a la dependencia térmica de la anisotropía K y la imanación de saturación M_S . En el caso del Co, estas variaciones son del 15% para K y 1% [BOZ 51] para M_S en el rango de temperaturas referido.

En el segundo rango, el incremento anómalo de la coercitividad, comienza a distintas temperaturas en las diferentes muestras. En la tabla XIII se enumeran dichos valores obtenidos a partir de la derivada de la curva H_C vs. T , siendo el dato más destacable que la temperatura de cambio de régimen de la dependencia térmica de la coercitividad,

denominada temperatura de bloqueo, crece con el contenido de Ni.

Tabla XIII. Temperatura de bloqueo

MUESTRA	COMPOSICIÓN (Å)	T. BLOQUEO (K)
NC4	150-50	210
NC6	50-50	185
NC8	150-50	200
NC13	200-50	225

Por otra parte, no existe tal comportamiento en una muestra de 1000 Å de espesor de Co crecida (con igual espesor y condiciones de deposito que la NC6) con objeto de servir de comparación con las multicapas. Es evidente de la figura 4.11 que la dependencia térmica del H_C es monótona y con una sola pendiente para dicha muestra por lo que habrá de demostrarse la relación entre la heteroestructura de las multicapas y la dependencia anómala de H_C .

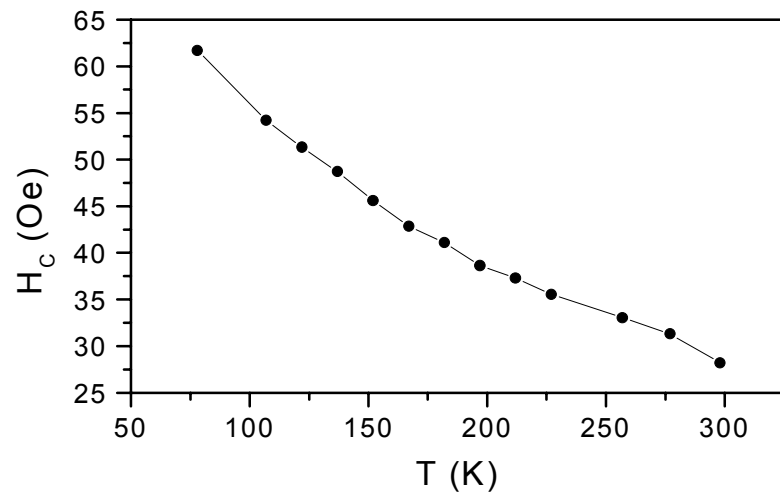


Fig 4.11, dependencia térmica de H_C en una muestra de Co de 1000 Å de espesor.

Para profundizar en el análisis de las muestras a baja temperatura, se sometió a la muestra NC4 a la medida de la susceptibilidad cuyo resultado nuestro en la figura 4.12.

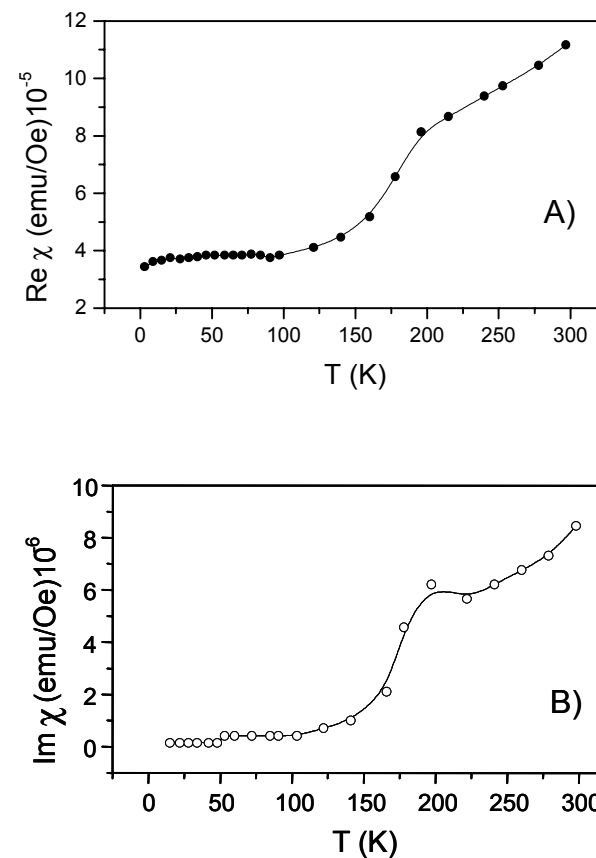


Fig 4.12, parte real (A) e imaginaria (B) de la susceptibilidad de la muestra NC4, medidas con un campo excitador de 1 Oe.

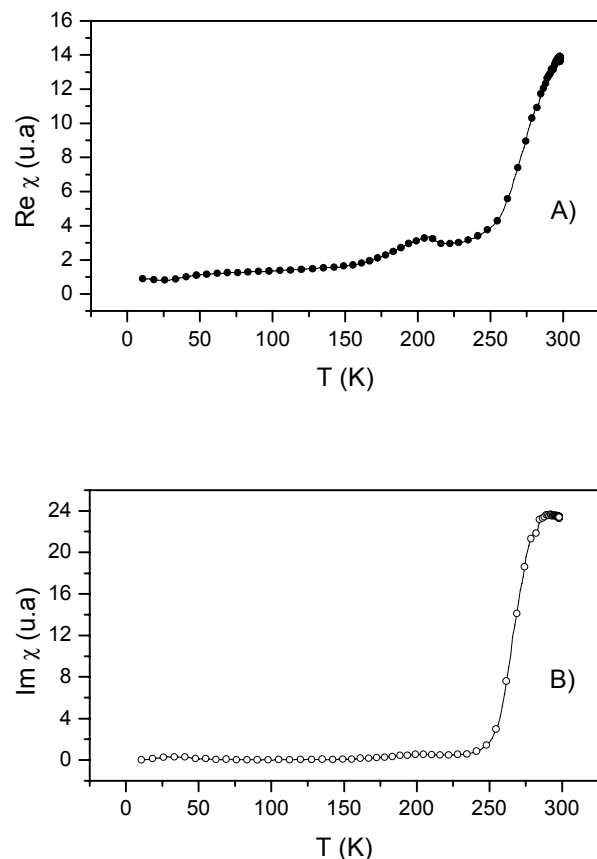


Fig 4.13, parte real (A) e imaginaria (B) de la susceptibilidad de la muestra NC4, medidas con un campo excitador de 10 Oe.

En la gráfica 4.12 (A), correspondiente a la parte real de la susceptibilidad, se aprecia un descenso acusado de la misma a una temperatura próxima a 200K, mientras que a dicha temperatura se observa un pico en la parte imaginaria (Fig 4.12 (B)). La idea de que el pico estuviera relacionado con un cambio de fase paramagnético-antiferromagnético y la aparición de ciclos desplazados a baja temperatura sugirió la posibilidad de que el endurecimiento por debajo de 200 K fuera provocado por la aparición de anisotropía inducida por canje. Por tanto realicé un estudio detallado de dicha fenomenología que presento en el apartado siguiente.

La medida de la susceptibilidad fue repetida en condiciones diferentes, pasando a usarse un campo excitador de 10 Oe tal y como represento en la figura 4.13. Las características arriba descritas tales como los picos siguen estando presentes, pero en este caso eclipsadas por un gran aumento de la susceptibilidad en las proximidades de la temperatura ambiente. Este aumento de la susceptibilidad es debido a que por encima de un cierto valor de la temperatura (entorno a

260 K), la amplitud del campo excitador empleado (10 Oe) es superior al campo coercitivo. Por tanto, en cada oscilación del campo excitador se completa un ciclo de histéresis dando lugar al gran aumento de susceptibilidad observado, sobre todo en la parte imaginaria de la misma.

4.4.1 ANISOTROPÍA DE CANJE

En 1956 Meiklejohn y Bean [MEI 56] descubrieron un efecto denominado anisotropía inducida por canje consistente en una anisotropía de carácter unidireccional, que se manifestaba por el desplazamiento de los ciclos de histéresis de ciertas muestras enfriadas en presencia de campo aplicado. Estas muestras estaban compuestas por un material ferro y otro antiferromagnético que, tras ser enfriado en campo por debajo de su temperatura de Néel, inducía por canje una dirección preferencial en el material ferromagnético causante del desplazamiento de los ciclos. Este efecto ha sido hallado desde entonces en un sinnúmero de sistemas antiferro-ferro [NOG

99] y se han propuesto muchos modelos que, sin embargo, no acaban de resolver el origen de dicho fenómeno.

La literatura relativa a este fenómeno recoge los siguientes efectos:

1. desplazamiento del ciclo tras enfriamiento con campo.

La descripción más intuitiva del fenómeno viene recogida en la figura 4.14 de donde se entiende fácilmente que la orientación fija en el antiferro (éste no sufre histéresis) provoca que el canje retrasa la inversión de la desmagnetización y adelanta la de la remagnetización.

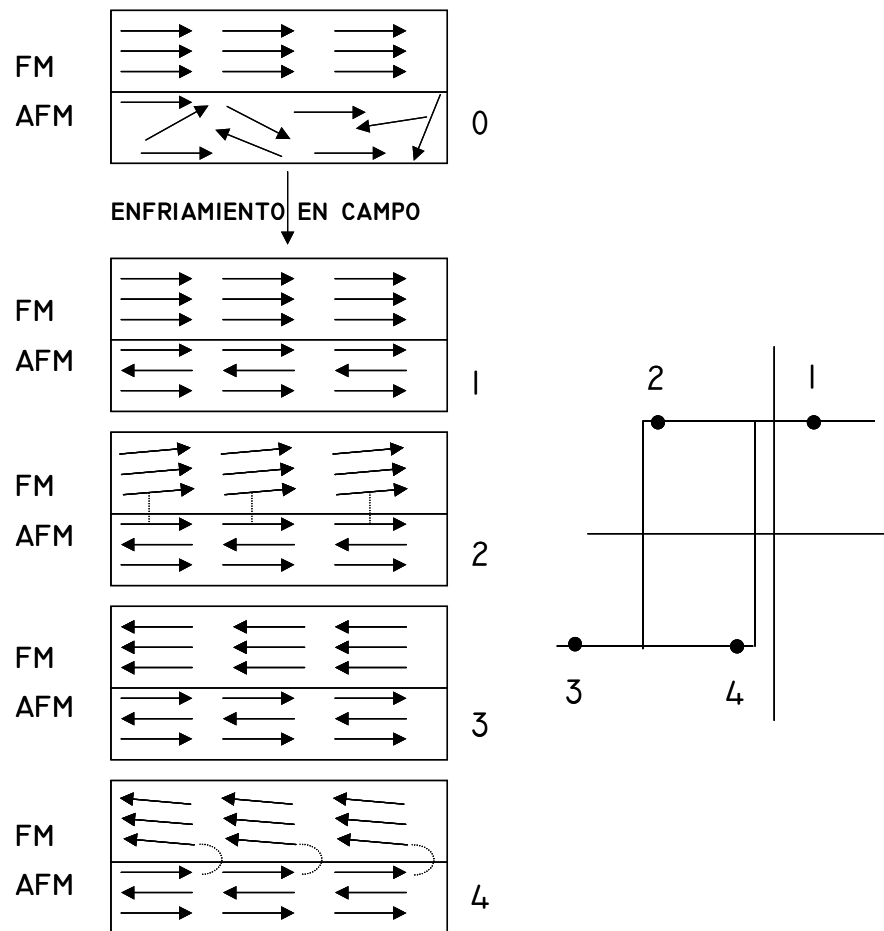


Fig 4.14, diagrama del proceso de aparición del desplazamiento.

Este hecho ha sido constatado en las muestras. En la figura 4.15 se muestran dos ciclos correspondientes al enfriamiento bajo campos de 2000 y -2000 Oe, que, como es natural provocan desplazamientos en sentidos opuestos.

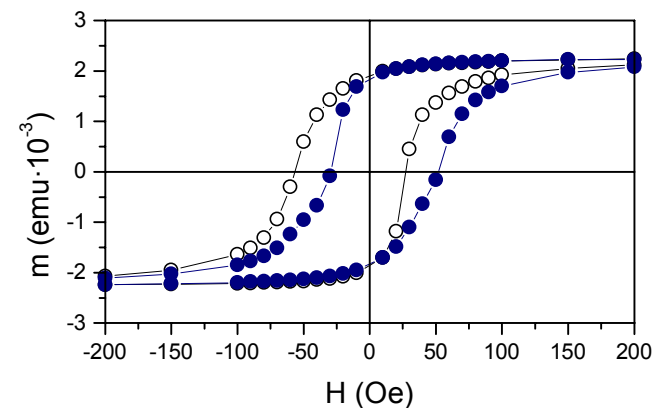


Fig 4.15, ciclos de la muestra NC11 a 80K después de enfriamiento bajo campos de ± 2000 Oe.

Con el fin de determinar la temperatura de bloqueo, es decir aquella para la cual comienza a observarse el fenómeno, se

repitió el experimento para varias temperaturas, elevando siempre la temperatura hasta la ambiente antes de enfriar con el campo. El valor obtenido para T_B es del orden de 200 K y como puede apreciarse en la figura 4.16 está íntimamente relacionada con el brusco ascenso de la coercitividad.

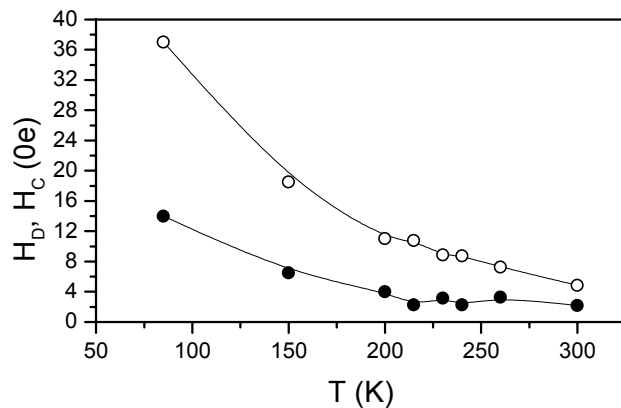


Fig 4.16, evolución térmica del campo coercitivo (círculos blancos) y del desplazamiento del ciclo (círculos negros) para la muestra NC4.

2. influencia del campo aplicado durante el enfriamiento. Chien y otros, en un interesante artículo [GOK 99], estudian las diferencias que aparecen al modificar las condiciones del campo aplicado (estático, alterno, muestra desimanada, etc.). Sin llegar a tal nivel de detalle, en el presente trabajo se ha observado lo siguiente:

2.1 debido a que el ciclo de histéresis es prácticamente cuadrado y, por tanto, la remanencia muy parecida a la saturación, el enfriamiento en remanencia (tanto positiva como negativa) tiene los mismos efectos que la aplicación de un campo constante externo. El ciclo se desplaza en sentidos contrarios.

2.2 el enfriamiento desde la desimanación lleva a la división del ciclo de histéresis en dos regiones. En la Fig 4.17 se ve el ciclo obtenido tras dicho proceso en el que se aprecia como aproximadamente la mitad del ciclo está desplazado en un sentido mientras que la otra se desplaza en sentido contrario. Si partimos de una situación un poco

distinta de la ideal, mostrada en la Fig 4.14, caracterizada porque el material ferro esta dividido en dominios (y al tratarse de la desimanación, la mitad de la imanación apunta en un sentido y la otra mitad en el contrario), las regiones antiferro estarán asociadas con los distintos dominios magnéticos. Al enfriar por debajo de su temperatura de bloqueo, el antiferro habrá fijado su dirección según la del ferro correspondiente. Por tanto, cuando se realiza el ciclo de histeresis, la mitad del material ferro ve desplazada su imanación en un sentido y la otra mitad en el contrario.

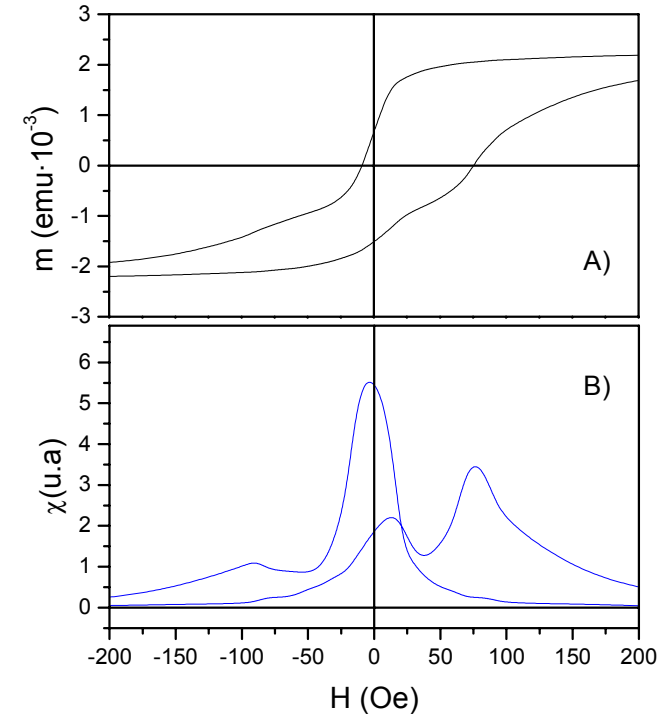


Fig 4.17, ciclo de histéresis medido a 20 K en la muestra NC12 tras desimanación (A) y derivada del mismo (B).

3. entrenamiento.

La tercera característica del fenómeno de anisotropía de canje es la del “training effect” o entrenamiento, que consiste en una disminución del desplazamiento del ciclo a medida que se repite el ciclo de histéresis. La magnitud del entrenamiento está relacionada con la calidad cristalina del material antiferro [NOG 99]: un material formada por grandes cristales sufre una pequeña variación en los ciclos mientras que los materiales nanoestructurados pierden el efecto de la anisotropía de canje prácticamente después un solo ciclo.

En la figura 4.18 se pone de manifiesto un ejemplo medido en la muestra NC12.

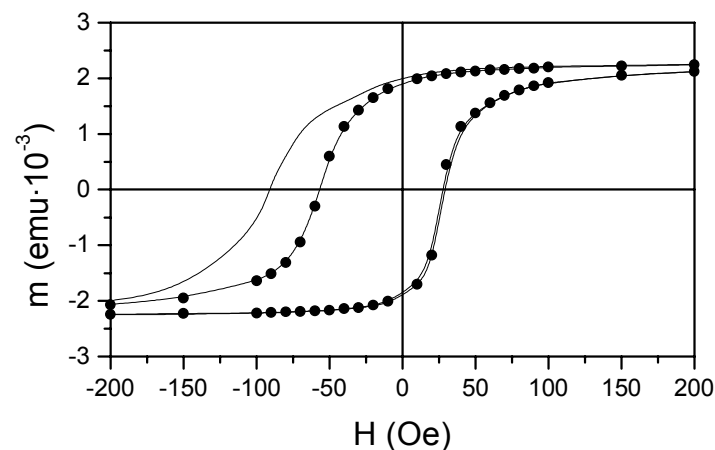


Fig 4.18, ciclos de histéresis medidos en la muestra NC12 de forma consecutiva a 80 K y tras enfriamiento bajo campo de 2000 Oe. El primer ciclo está representado por una línea continua y el segundo mediante puntos negros.

4. endurecimiento.

La aparición de una nueva fuente de anisotropía provoca el endurecimiento del material. El endurecimiento en las muestras ha sido observado a través de un fuerte incremento en el campo coercitivo como se recordará de las figuras 4.10 y 4.16.

A tenor de todos los resultados presentados en este apartado, parece cierta la existencia de anisotropía de canje en las muestras. En la literatura se recogen valores desde 200 hasta 290 K para la temperatura de bloqueo de CoO [SMA 92, NOG 99] en función del tamaño de grano, espesor de la capa de óxido, etc. Este dato indica que el material AF que se forma es óxido de cobalto aunque puede aparecer una contribución de segundo orden procedente de óxido de níquel, cuya temperatura de bloqueo se encuentra en el rango de 450 a 500 K [CAR 92, NOG 99]. Estos datos explicarían los resultados de la tabla XIII, en los que se observa el incremento de la temperatura de bloqueo a medida que aumenta el contenido en Ni. El oxígeno puede depositarse durante la deposición de las multicapas, durante el periodo en que se apaga un blanco, se rota el portasustratos y se enciende el otro blanco, motivo por el que el óxido debe confinarse en zona interfacial. Recuérdese ahora como la muestra de control de 1000 Å de Co y sin interfases carecía de comportamiento térmico anómalo, lo que apoya la hipótesis del óxido interfacial.

En cualquier caso la concentración del mismo es muy pequeña ya que, como indicaban las medidas Auger, sólo se detectaba presencia importante de oxígeno en las primeras monocapas de las muestras mientras que a medida que se iba penetrando en la muestra, la cantidad de oxígeno quedaba reducida al nivel del ruido del espectro. Esta cantidad de oxígeno, que según la resolución del MAB puede estar en torno al 1% de monocapa, daría una cantidad de átomos de oxígeno por cm^2 del orden de 10^{12} . Esta pequeña proporción de óxido podría ser causante del efecto macroscópico observado si tenemos en cuenta que pequeños clústers de material antiferro podrían polarizar material ferro en una esfera cuyo radio fuese la longitud de correlación del canje [HER 00].

4.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha estudiado la coercitividad de las muestras, observándose una marcada anisotropía en el plano para todas las muestras crecidas a temperatura ambiente. Gracias a los ciclos de histéresis, tanto longitudinales como transversales, medidos a lo largo de diferentes direcciones y a modelizaciones llevadas a cabo utilizando el modelo de S-W, se ha establecido el mecanismo de histéresis:

A lo largo de la dirección de difícil imanación la desimanación se produce mediante rotaciones que se van transformando en movimiento de paredes a medida que la dirección de medida se acerca a la de fácil imanación. La observación directa mediante efecto Kerr a lo largo de la dirección de fácil imanación confirma esta hipótesis, mostrando claramente la formación de pequeños dominios invertidos que acaban percolando para formar una pared que barre toda la muestra. Asimismo se ha caracterizado a temperatura ambiente la respuesta magnetorresistiva de las muestras hallándose un

comportamiento AMR con valores similares a los reportados en la bibliografía.

El estudio de la coercitividad a baja temperatura muestra una serie de resultados, tales como el desplazamiento de los ciclos de histéresis y el efecto de entrenamiento que se explican en términos de la aparición del fenómeno conocido como anisotropía inducida por canje. Dicho fenómeno es probablemente debido a la formación en la región interfacial de pequeñas cantidades de óxido de Co y Ni de naturaleza antiferromagnética.

4.6 BIBLIOGRAFÍA

[STO 48] E.C. Stoner y E.P. Wohlfarth, Phil.Trans. Roy. Soc. A **240** (1948). Reimpreso en IEEE Trans. Magn. **27** (1991).

[BAI 88] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P.E. Etienne, G. Creuzer, A. Friedrich y J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61** (1988).

[HEL 93] R. Von Helmut, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Shultz y K. Samwer, Phys. Rev. Lett. **71** (1993).

[THO 75] D.A. Thompson, L.T. Romankiw y A.F. Mayadas, IEEE Trans. Magn. B **11**, 1039 (1975).

[THO 57] W. Thompson, Proc. R. Soc. **8**, 546 (1957).

[PRA 95] C. Prados, D. García, F. Lesmes, J. J. Freijo y A. Hernando, Appl. Phys. Lett. **67** (1995).

[LES 96] F. Lesmes, A. Salcedo, J.J. Freijo, D. García, A. Hernando y C.Prados, Appl. Phys. Lett. **69** (1996).

[BOZ 51] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Ed. Van Nostrand (1951).

[MEI 56] W.H. Meiklejohn y C.P. Bean, Phys. Rev. **102** (1956).

[NOG 99] J. Nogués e I.K. Schuller, J. Mag. Mag. Mat. **192** (1999).

[GOK 99] N.J. Gökemeijer, J.W. Cai y C.L. Chien, Phys. Rev. B **60** (1999).

[SMA 92] L. Smardz, U. Köbler y W. Zinn, J. Appl. Phys. **71** (1992).

[CAR 92] M.J. Carey y A.E. Berkowitz, Appl. Phys. Lett. **60** (1992).

[HER 00] A. Hernando, A. González, A. Salcedo, F.J. Palomares y J.M. González, J. Magn. Magn. Mater. **221** (2000).

CAPÍTULO 5: RELAJACIÓN MAGNÉTICA

A lo largo de este capítulo presentaré diversos tipos de relajación que comportan características colectivas o locales en función de la morfología, las condiciones de crecimiento de la muestra y la orientación en la que se realizan las medidas. Los experimentos de relajación descritos en este capítulo se realizaron por medio de un VSM, a temperatura ambiente y de la forma siguiente:

- en primer lugar se midieron ciclos de histéresis con el fin de determinar con precisión el eje de fácil imanación de las muestras.
- del ciclo de histéresis a lo largo del eje fácil, generalmente cuadrado como se observó en el capítulo 4, se obtenía el valor del campo para el cual comenzaba la inversión de la imanación.
- posteriormente se aplicaba un campo suficientemente elevado como para saturar la muestra.

- desde la saturación se hacía decrecer la magnitud del campo aplicado y de forma lenta se llegaba hasta las proximidades del campo de inversión. El punto de medida se elegía de forma que se obtuviese una variación apreciable de la imanación en tiempos de medida “razonables”, lo cual correspondía, típicamente, a un valor en torno al 95% del campo coercitivo en el caso del eje fácil. Para el eje difícil se hacían varias medidas para distintos valores de campo aplicado.
- se registraron valores de imanación y campo aplicado (éste último para garantizar su estabilidad) cada 2 ó 3 segundos durante periodos de más de 3000.

5.1 RELAJACIÓN COLECTIVA

Está caracterizada por la existencia de grandes variaciones de la imanación en cortos espacios de tiempo. Se halla en dos tipos de muestras:

5.1.1 MUESTRAS CON SALTOS MÚLTIPLES

Las muestras del tipo 150-50 crecidas a temperatura ambiente, esto es, NC4, NC8, NC12 y también la NC2 de composición 100-33 mostraron un comportamiento similar en el estudio de la relajación. A lo largo del eje fácil, como recoge la figura 5.1, este tipo de muestras presenta una evolución temporal caracterizada por periodos de tiempo más o menos largos en los que el sistema no evoluciona (al menos macroscópicamente) y por cambios bruscos de la imanación. Desde ahora me referiré a ellos como “tiempos de espera” y “saltos”, respectivamente [SAL 99].

Estos resultados difieren significativamente de la relajación logarítmica presente en innumerables muestras de distintos tipos como multicapas [LUO 96, MAR 97], muestras orgánicas [TEJ 94] o superconductores [SAL 97].

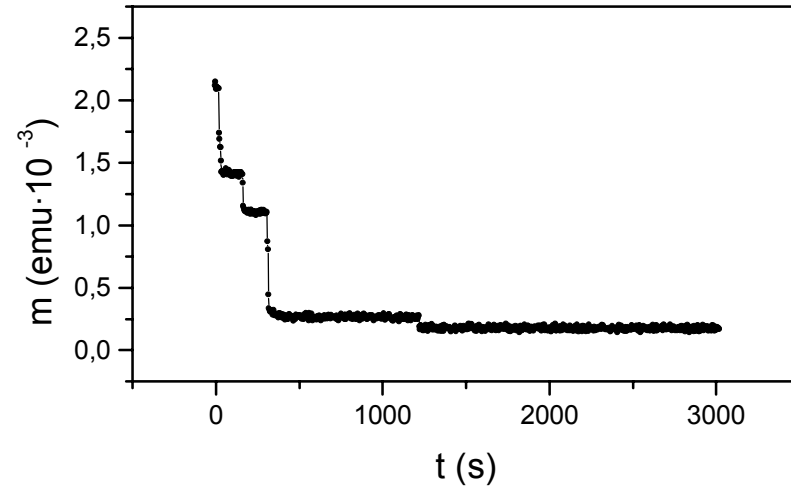


Fig 5.1, medida de la relajación en la muestra NC8.

La característica fundamental en la relajación de estas muestras es la aparición de varios saltos. En las más de 150 medidas independientes llevadas a cabo en este conjunto de multicapas se han observado registros con un número variable de saltos entre 1 y 6. Debido a la aleatoriedad del número de saltos, de su tamaño y de los tiempos de espera

se decidió realizar un estudio estadístico para lo que se empleó la muestra NC4.

De dicho espécimen se midieron dos fragmentos cuadrados de aproximadamente 5 mm de lado.

Con el primero se repitió la medida en 50 ocasiones en las mismas condiciones, todas ellas caracterizadas por el comportamiento de saltos y esperas antes descrito. Computando los tiempos de espera (el tiempo entre dos saltos consecutivos o entre el inicio de la medida y el primer salto) y el tamaño de los saltos se realizaron los histogramas que recogen las figuras 5.2 y 5.4.

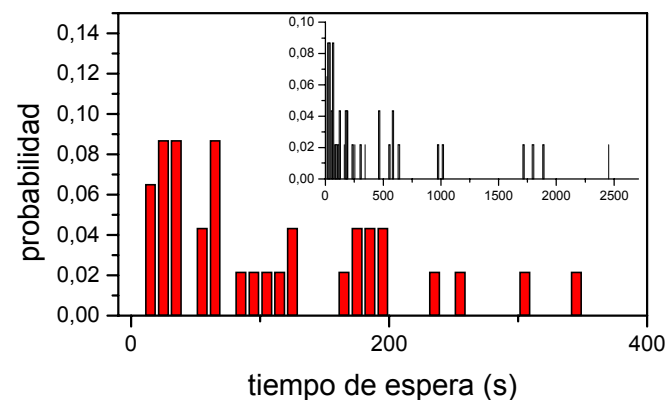


Fig 5.2, histograma que exhibe la distribución de los tiempos de espera en la muestra NC4.

De la distribución de tiempos de espera se extraen dos conclusiones fundamentales. En primer lugar se observa la no existencia de saltos a tiempos inferiores a 10 s, es decir, la aparición en todos los casos de un tiempo de espera. Esto pone de manifiesto una vez más la imposibilidad de aplicar la cinética de Arrhenius, que predice una probabilidad de inversión finita para $t = 0$. El máximo de la distribución se encuentra a $t = 16$ s, que es una cantidad perfectamente

medible. El segundo punto de interés es la evidencia experimental de saltos después de 2500 segundos de espera. El lector recordará que en el capítulo anterior se puso mucho énfasis en la discusión del tipo de mecanismo que tomaba parte en la desimanación de las muestras, quedando probado que esta sucedía mediante una secuencia de nucleación-expansión-coalescencia-propagación. El tiempo de espera es, pues, el tiempo que invierte el sistema en la formación de los primeros núcleos invertidos, en su paulatino crecimiento y en alcanzar la coalescencia (local). Debido al pequeño tamaño de los núcleos, estos sucesos no son resolubles en la medida macroscópica. Una vez que la pared que delimita el núcleo invertido ha alcanzado un tamaño suficiente (generalmente tras la coalescencia con otros núcleos), se puede propagar rápidamente sin incrementar la energía del sistema dando lugar a un salto [GON 99].

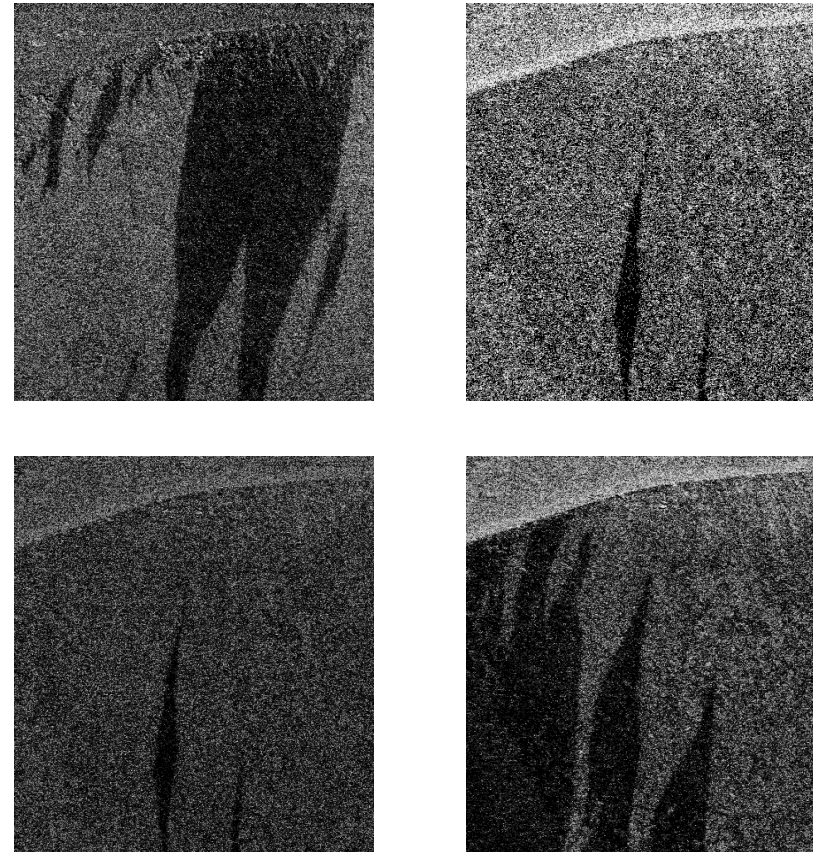


Fig 5.3, imágenes Kerr de la evolución temporal de la NC4 obtenidas a campo constante. La primera imagen fue obtenida en el instante inicial. Las otras se obtuvieron diferencialmente respecto a la primera en $t = 60$, 120 y 400 s.

La evolución temporal de la imanación puede ser estudiada por efecto Kerr llevando a cabo un experimento muy similar a las medidas de relajación. Se fija el campo externo, previa saturación, en un punto suficientemente próximo al valor del campo coercitivo y se obtienen imágenes a lo largo del tiempo. Una de las secuencias obtenidas se muestra en la Fig 5.3, en la que se ve el proceso de crecimiento del núcleo invertido hasta la propagación de la pared. Las imágenes fueron tomadas en modo diferencial respecto de la primera, de manera que las regiones oscuras que se observan en la segunda, tercera y cuarta son debidas a la expansión de la región invertida presente en la primera imagen.

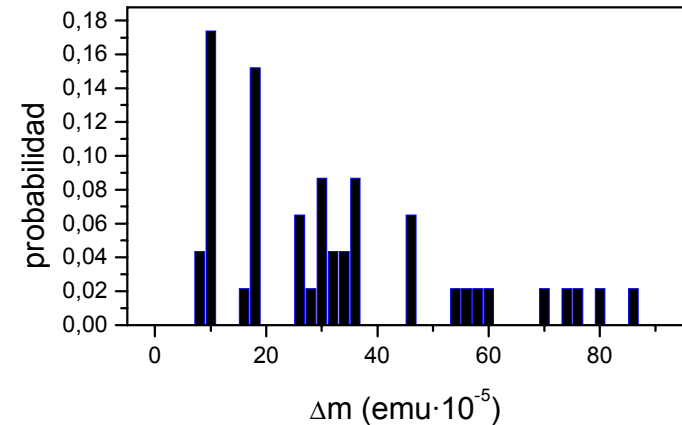


Fig 5.4, histograma que muestra la distribución del tamaño de los saltos.

El estudio estadístico del tamaño de los saltos se recoge en el histograma de la Fig 5.4, en el que puede apreciarse que tres tamaños (10 , 18 y $\sim 30 \cdot 10^{-5}$ emu) concentran la mayor parte de los eventos observados.

En un trabajo reciente, Cowburn y otros [COW 98], midieron la relajación en películas epitaxiales de Fe, donde encontraron pequeños saltos. Igualmente concluyeron que el desplazamiento de paredes era el mecanismo de imanación y

dedujeron que los saltos estaban relacionados con centros de anclaje de las paredes distribuidos de forma que la distancia entre éstos contuviera el volumen de material cuya imanación se invierte al dispararse la pared. Los centros de anclaje fueron identificados como defectos extrínsecos.

Nuestro caso, dada la naturaleza de las muestras, presenta una característica interesante ya que el tamaño de los saltos puede ser relacionado con la morfología de las mismas: se obtiene una desimanación capa a capa.

Del ciclo de histéresis (Fig 5.5) de la muestra NC4 se deduce que la variación de imanación total es $5 \cdot 10^{-3}$ emu en esta muestra. Dado que la muestra esta constituida por 10 bicapas iguales, la variación de momento por bicapa es $5 \cdot 10^{-4}$ emu.

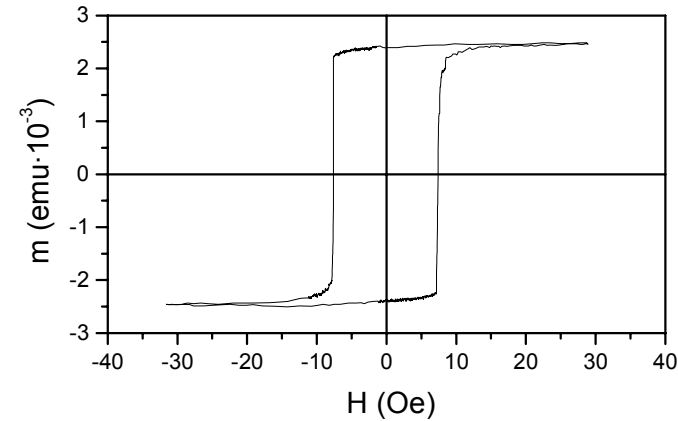


Fig 5.5, ciclo de histéresis de NC4.

La imanación espontánea del Co es el triple que la del Ni [BOZ 51] pero puesto que en esta multicapa el espesor está en relación 1 a 3, resulta que cada capa de Ni y de Co tienen el mismo momento, esto es $12,5 \cdot 10^{-5}$ emu y la inversión completa de cada una supone una variación de $25 \cdot 10^{-5}$ emu. Dado que la anisotropía del Ni es sensiblemente inferior a la del Co, es razonable pensar que la inversión comenzará en las capas de Ni y lo hará entre dos capas de Co que aún no

han volteado su imanación. A consecuencia de esto se formarán dos paredes que, nuevamente por causa del valor de la anisotropía se confinarán fundamentalmente dentro de la capa de Ni. Esta configuración queda reflejada en la parte izquierda de la Fig. 5.6. Si la capa de Ni se invirtiese entre dos de Co antiparalelas, intervendría una única pared, como muestro en la parte derecha de la Fig. 5.6.

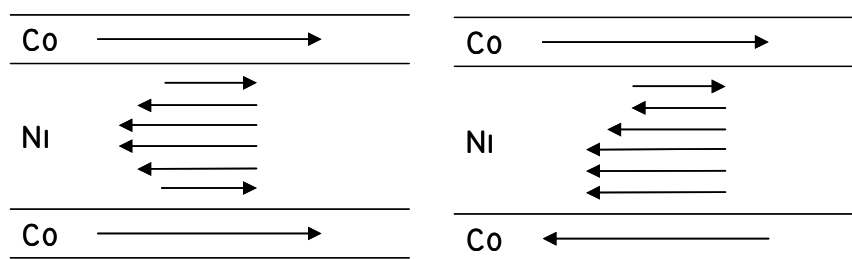


Fig 5.6, posibles configuraciones de la inversión de la capa de Ni: izq. entre dos capas de Co no invertidas y dcha. entre una capa de Co invertida y otra no.

Si admitimos que el giro de la imanación a lo largo de la pared es lineal, ésta carece de momento magnético neto. Ahora se pueden relacionar directamente las dos configuraciones

presentadas en la Fig. 5.6 con los dos valores más probables del histograma 5.4.

El salto de $10 \cdot 10^{-5}$ emu se aleja del valor nominal ($25 \cdot 10^{-5}$ emu) debido a la formación de dos paredes. Lo mismo se sigue del salto de $19 \cdot 10^{-5}$ emu, vinculado con la creación de una pared. Los valores del histograma en torno a $25\text{-}30 \cdot 10^{-5}$ emu corresponden, por tanto, a las inversiones de capas de Co, en las que no intervienen paredes, o combinaciones de saltos de los tipos precedentes. Asimismo se observan en el histograma saltos concentrados en torno al valor 60 y al 80, evidencia de desimanación de tres y cuatro capas simultáneamente.

De la estimación del momento magnético que deja de aportar la pared a la capa se obtiene de manera muy sencilla (empleando los espesores nominales de las capas) que el espesor de las paredes que se forman en el Ni es aproximadamente 35 Å.

Los valores normales para el espesor de una pared de dominios tanto en Ni como en Co son un orden de magnitud superior al estimado [CUL 72], lo que lleva a pensar en la

aparición en las muestras de una reducción en el canje de la intercara. El origen del canje anómalamente reducido tendría su origen en el óxido interfacial descrito en el capítulo anterior: a temperatura ambiente, el óxido se encuentra por encima de su temperatura de Neel por lo que es paramagnético y rebaja el canje entre las capas. Por el contrario, a temperaturas por debajo de la de bloqueo, provoca los efectos asociados a la anisotropía de canje tal y como se vio previamente.

El segundo fragmento de la muestra NC4 fue medido un gran número de veces bajo condiciones idénticas. En la figura 5.7 se representan 25. Dado que la muestra era de dimensiones laterales ligeramente superiores al primer trozo descrito, he reescalado los resultados a partir del ciclo de histéresis para que el argumento del momento magnético por capa siga vigente. De esta manera el tamaño de los saltos es ahora directamente comparable al de la primera muestra.

Lo más destacable de esta figura es ver como el elevado número de medidas representado acaba decayendo a unos

pocos “niveles” discretos de imanación. La diferencia entre niveles es, además, prácticamente un múltiplo entero del momento de una capa nominal, los $25 \cdot 10^{-5}$ emu que cité anteriormente.

También se puede observar en la gráfica como en este caso la mayor parte de las relajaciones contienen saltos de gran tamaño, del orden de 5 y 6 bicapas. A diferencia del caso anterior no se observan saltos inferiores a $20 \cdot 10^{-5}$ emu por lo que no se están dando saltos de capas individuales.

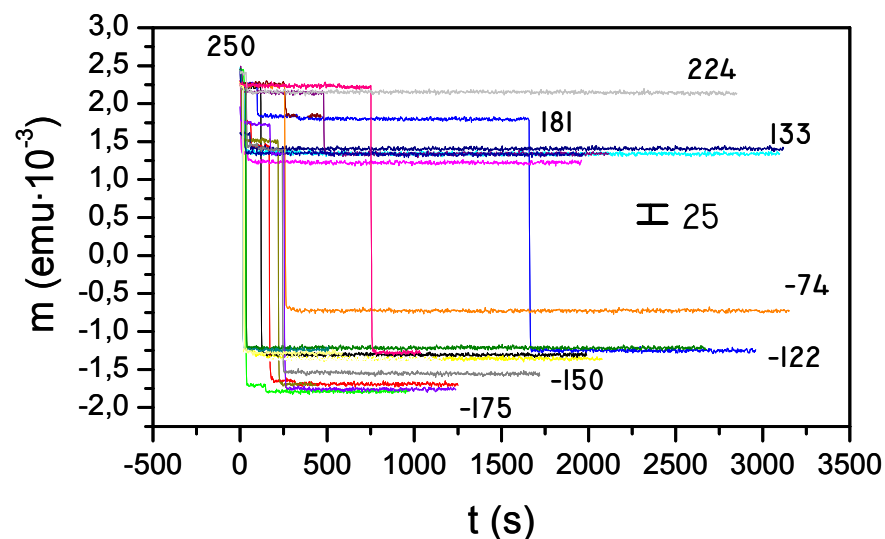


Fig 5.7, 25 medidas de relajación de la muestra NC4 realizadas de manera independiente en las mismas condiciones. Se muestra una marca que indica la variación de momento debida a una capa.

Existen, pues, diferencias en el comportamiento entre distintas piezas de la muestra NC4. El motivo podría estar en una inhomogeneidad en las intercaras de la película: en ciertas regiones éstas son más abruptas y detienen el movimiento de la pared de dominios mientras que en otras,

las paredes parecen circular sin tanto obstáculo y se invierte un mayor número de capas.

Sin embargo es la diferencia entre los valores de anisotropía de Co y Ni la que detiene la propagación de las paredes [AHA 60], motivo por el cual la inversión de la imanación se produce a través de capas completas.

5.1.2 MUESTRAS CON SALTOS GLOBALES

Las muestras crecidas a temperatura ambiente del tipo 50-50 presentan una evolución temporal de la imanación, medida a lo largo del eje fácil, ligeramente distinta a la expuesta en el apartado precedente. Ésta sigue involucrando tiempos de espera y saltos, pero con la peculiaridad de que los saltos que se observan son globales: la imanación de toda la muestra se invierte en un solo evento.

En las multicapas NC3, NC6, NC11, así como en la NC1 de composición 33-33, que se enmarcan en esta categoría, han

sido medidas más de 50 relajaciones, concentradas principalmente en la NC1 y la NC6.

El proceso de desimanación se produce en un único evento que comprende un salto en el que se invierte toda la imanación de la muestra. De la comparación entre el ciclo de histéresis y un ejemplo de relajación mostrado en la Fig 5.8 se advierte que hay, además, una pequeña región que se invierte a campos mayores, pudiendo tratarse de dominios de cierre u otras estructuras de mayor anisotropía. Nótese que tanto la relajación como el ciclo de histéresis comparten el eje de ordenadas.

Recientemente Lee y otros han publicado resultados de relajación similares en películas epitaxiales de Fe [LEE 00].

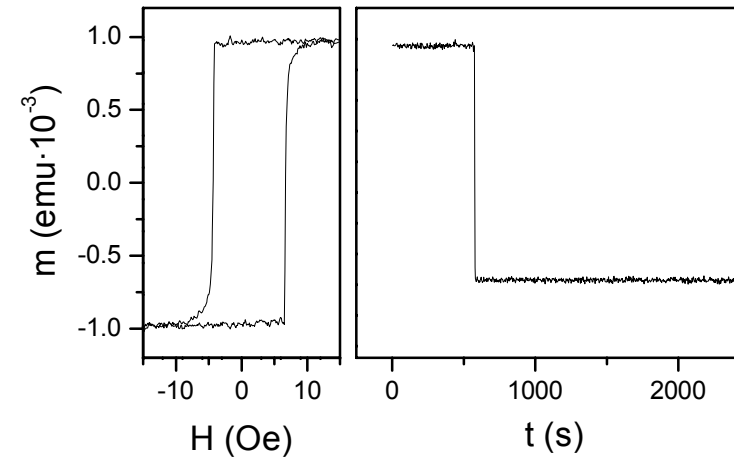


Fig 5.8, ciclo de histéresis (izda.) y medida de relajación (dcha.) de la muestra Nc6.

Este comportamiento es totalmente repetitivo, como se sigue de la gráfica 5.9 donde se han representado 12 registros realizados en la muestra NC6.

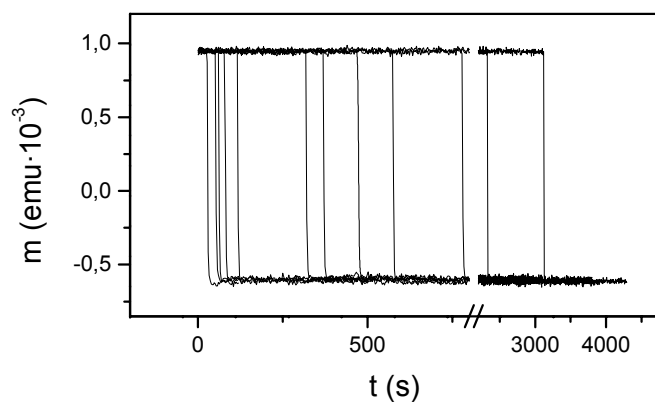


Fig 5.9, serie de 12 relajaciones llevadas a cabo en NC6 en condiciones idénticas.

Con el fin de identificar el proceso que rige este tipo de muestras se ha llevado a cabo un estudio estadístico, similar al presentado en el apartado anterior. El histograma de la Fig 5.10 está basado en el total de las medidas tomadas en la NC6 que ascendió a 35. La distribución de tiempos de espera tiene un aspecto muy similar al que ofrecía la muestra NC4. El máximo está situado en 30 s y el tiempo mínimo para el que se observa un evento es 15 s. Además, como muestra la

figura insertada, sigue existiendo probabilidad de encontrar saltos más allá de los 3000 s.

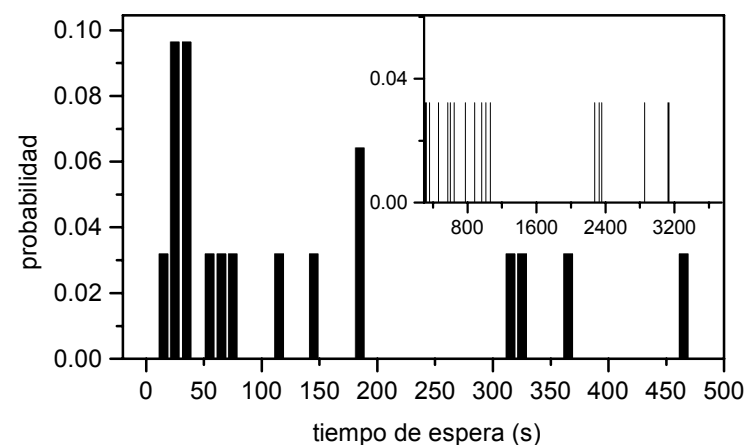


Fig 5.10, distribución de los tiempos de espera en la muestra NC6. En el inserto se muestran tiempos de espera superiores a 300 s.

Estos datos ponen de manifiesto que, dado que el proceso que tiene lugar es el mismo que en el caso anterior, entra en juego la morfología de las multicapas. Todo apunta a que en este caso el espesor de Ni (l_{Ni}) es inferior a la longitud de

correlación de canje o, dicho de otro modo, al tamaño de la pared. Las capas de Ni, que al ser de menor anisotropía son las que inician la desimanación, no pueden acomodar un núcleo invertido. La nucleación se produce simultáneamente en varias capas formándose una pequeña región invertida pero que se extiende a largo de todo el espesor de la muestra. Cuando la pared que limita esta región se dispara barre toda la muestra dando lugar al salto global observado previamente.

De las muestras analizadas podemos concluir que las multicapas con $l_{Ni} < 50 \text{ \AA}$ son del tipo del salto global mientras que aquellas con $l_{Ni} > 100 \text{ \AA}$ presentan saltos múltiples. Estos resultados permiten establecer la longitud de correlación de canje entre 50 y 100 Å, una estimación en buen acuerdo tanto con la grosera aproximación del ancho de la pared que expuse en el apartado anterior como con medidas de dependencia térmica del campo coercitivo llevadas a cabo por Hernando y otros [HER 96] en muestras análogas.

5.2 RELAJACIÓN LOCAL

Hasta el momento se ha hallado un comportamiento colectivo de la relajación caracterizado por procesos de imanación en los que interviene el desplazamiento de una pared tras alcanzarse una coalescencia entre diversos núcleos invertidos. Sin embargo, existe también un comportamiento de relajación de tipo local. Este modo está presente en todas las muestras, sin excepción, cuando el registro se realiza a lo largo del eje de difícil imanación.

Este tipo de relajación se distingue por ser de menor magnitud que el colectivo y por ajustarse, en principio, en buen acuerdo tanto a una ley exponencial decreciente como a una logarítmica tal y como muestra la Fig 5.11 [GON 01].

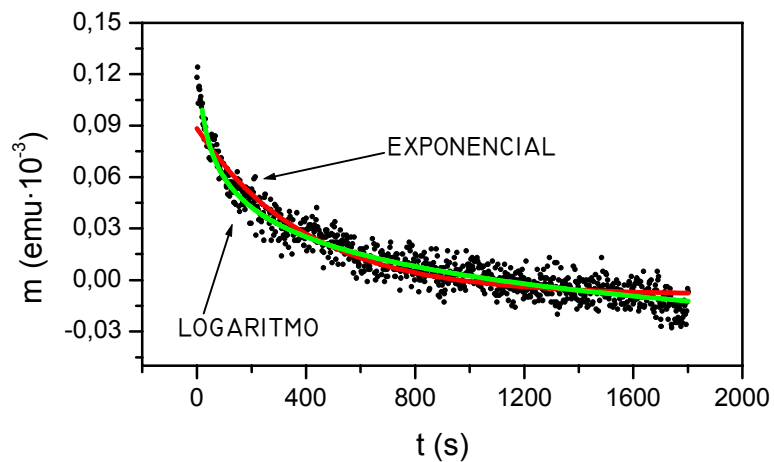


Fig 5.11, relajación a lo largo del eje difícil de la muestra NC4 para un campo aplicado de - 3.8 Oe. Se adjuntan dos ajustes: a un logaritmo y a una exponencial decreciente.

A pesar de no contar con imágenes Kerr como en el caso del eje fácil, podemos atribuir este comportamiento a un proceso de imanación de nucleación-propagación de igual manera que en el caso anterior.

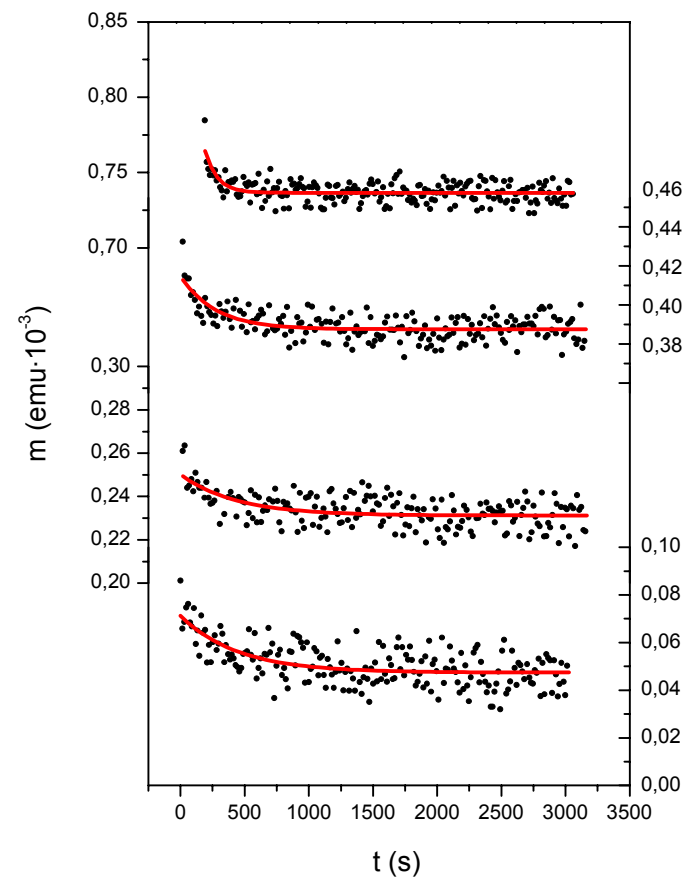


Fig 5.12, registros de relajación según el eje difícil de la NC8 para campos aplicados de 0 Oe (arriba), -2 Oe, -3 Oe y -4 Oe (abajo).

La consecuencia de realizar la medida según el eje difícil es la reducción drástica del número de núcleos invertidos y la imposibilidad de que interactúen. Las pequeñas variaciones de imanación que pueden observarse en la serie de relajaciones de la figura 5.12 serían, pues, debidas a pequeñas expansiones de las regiones invertidas (nótese que la máxima variación medida es del orden de $2 \cdot 10^{-5}$ emu, dos órdenes de magnitud por debajo de lo observado a lo largo del eje fácil). No hay coalescencia y por tanto la relajación queda reducida a un fenómeno local.

Como quedó dicho en la introducción de la memoria, en la bibliografía se recogen numerosos casos en los que la relajación sigue una evolución logarítmica: aquellos sistemas que presentan propiedades distribuidas y por tanto una distribución de barreras de distintos tamaños. No son tan comunes los ejemplos que siguen exponenciales decrecientes y que están relacionados con sistemas homogéneos y, por tanto, en los que existe un único tamaño de barrera energética. Ambos tipos de relajación son, según he venido discutiendo, locales. Además, la curva que

describen es muy similar por lo que no es inmediato reconocer a qué categoría pertenecen las relajaciones medidas experimentalmente.

Para discernir el tipo de relajación, en primer lugar se ajustaron los registros de relajación a un decaimiento exponencial del tipo:

$$m = m_0 + A \cdot e^{\left(\frac{-t}{t_1}\right)} \quad \text{ec 5.1,}$$

siendo m_0 la imanación en el instante inicial, A el factor pre-exponencial y t_1 la vida media.

La evolución de la vida media, que se contempla en la figura 5.13 es creciente con el campo aplicado, lo cual parece indicar que a campos bajos se franquean barreras de pequeño tamaño mientras que a campos mayores, las barreras que quedan por franquear están asociadas a energías más altas por lo que el proceso es más lento. Esta discusión pondría de manifiesto la presencia de barreras de distintos tamaños y por tanto, la imposibilidad de que la

relajación en estas condiciones pertenezca al tipo exponencial.

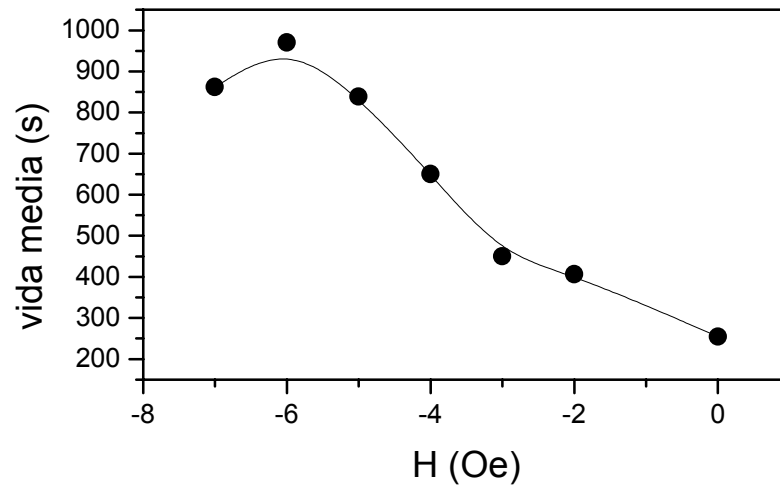


Fig 5.13, evolución de la vida media medida en distintas relajaciones con el campo aplicado para la muestra NC8.

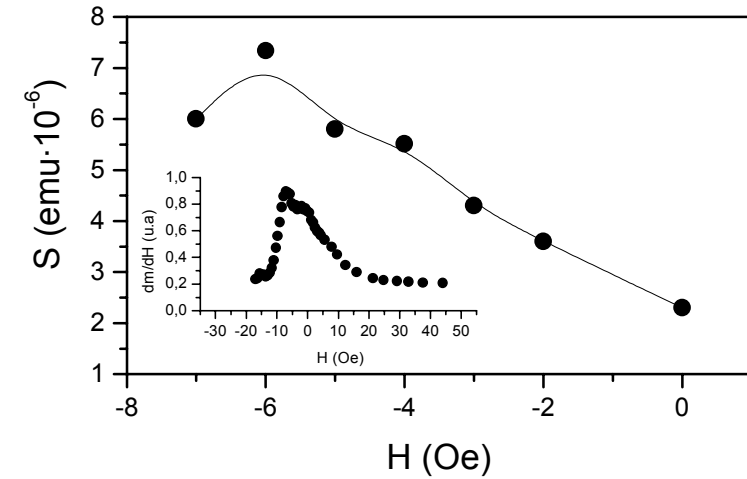


Fig 5.14 evolución de la viscosidad frente al campo aplicado. En la figura insertada se muestra un detalle de la susceptibilidad calculada a partir de la derivada del ciclo de histéresis.

El ajuste a una función logarítmica del tipo:

$$m = m_0 + S \ln t \quad \text{ec 5.2,}$$

es también óptimo. A partir de dicha expresión se obtiene la viscosidad de manera inmediata.

La variación de la viscosidad frente al campo aplicado se representa en la Fig 5.14 donde se observa un incremento monótono con el campo desimanador creciente. Esto supone una mayor velocidad del sistema en la transición de las barreras de energía que, como se puede ver, coincide con el aumento de la susceptibilidad obtenida de realizar la derivada del ciclo de histéresis. El máximo de la susceptibilidad se encuentra en torno a -7 Oe (inserto de la misma figura). A partir de este punto y coincidiendo con la reducción de la susceptibilidad se espera que la viscosidad descienda.

5.3 RELAJACIÓN MIXTA

La muestra NC9 ofrece un ejemplo muy clarificador para entender el papel de las interacciones en la relajación ya que contiene una transición entre los modos local y colectivo anteriormente descritos.

Como se recordará, la muestra NC9 es una multicapa del tipo 150-50 crecida a 275 °C y que presentaba muy poca anisotropía uniaxial en el plano. El ciclo de histéresis según el eje fácil estaba compuesto por una primera región de rotaciones seguida de un amplio salto Barkhausen (ver Fig 4.3).

La relajación manifiesta en este caso una evolución muy similar ya que a campos aplicados bajos, donde la susceptibilidad es pequeña, se aprecia una ligera variación de la imanación (Fig 5.15a) en forma de logaritmo decreciente.

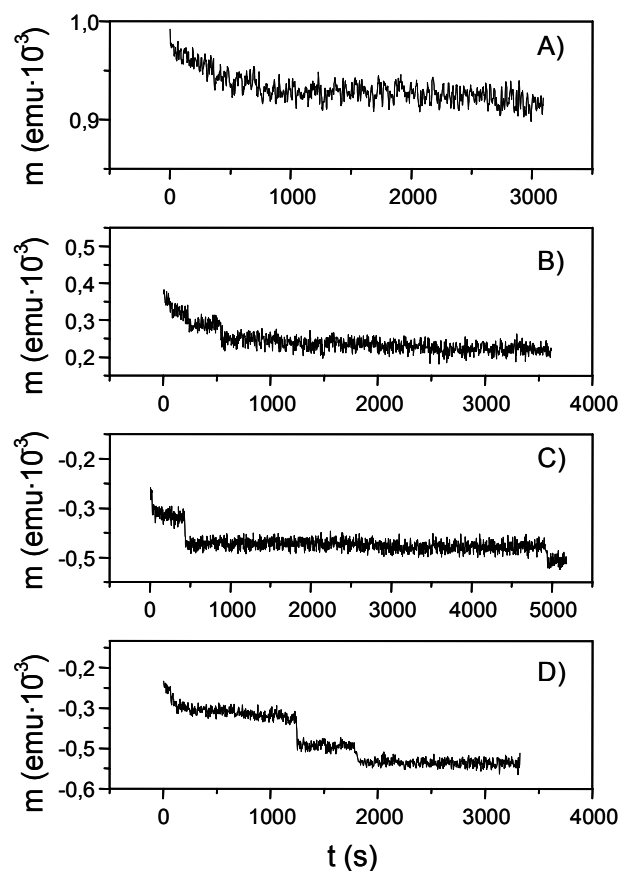


Fig 5.15, medidas de relajación según el eje fácil de la muestra NC9 para $H=-7,1$ Oe (A), $-7,8$ Oe (B), $-8,3$ Oe (C) y $-8,5$ Oe (D).

A medida que el campo aplicado durante el registro de la relajación se hace mayor, la curva deja de parecerse al logaritmo y empiezan a aparecer saltos [GON 02].

La última curva es un ejemplo claro de relajación a saltos.

Considerando las conclusiones del estudio de los apartados previos, se puede establecer que al inicio se están formando núcleos distantes que apenas crecen cuando se dejan evolucionar a campo constante. Según se aplican campos más intensos, la situación de partida para la medida de la relajación varía en el sentido de que ya se han formado más núcleos invertidos, de forma que al pasar el tiempo éstos llegan a alcanzar la coalescencia.

5.4 RELAJACIÓN EN LA MAGNETORRESISTENCIA

La AMR es un fenómeno consecuente directamente de los procesos de imanación. Tanto es así que en el capítulo 4 se presentaron unos ciclos de AMR a partir de los cuales se podía obtener el campo coercitivo o de saturación de las muestras. Parece, por tanto, natural que se reproduzcan los sucesos referidos a lo largo de este capítulo cuando se registre el valor de la resistencia con el tiempo bajo un campo externo aplicado.

Sin llegar al grado de detalle alcanzado con la relajación magnética, en este apartado se pretende demostrar la posibilidad de obtener resultados análogos mediante una técnica diferente.

Las medidas se llevaron a cabo mediante la técnica de las cuatro puntas descrita anteriormente. Se realizaba un ciclo y se encontraba el máximo (o mínimo) según se emplease la configuración transversal (o longitudinal). Posteriormente se saturaba la muestra y se reducía el campo hasta la posición

del máximo o mínimo y se adquirirían datos en periodos de 3000 segundos.

Fueron analizadas dos muestras: la NC8 y la NC9.

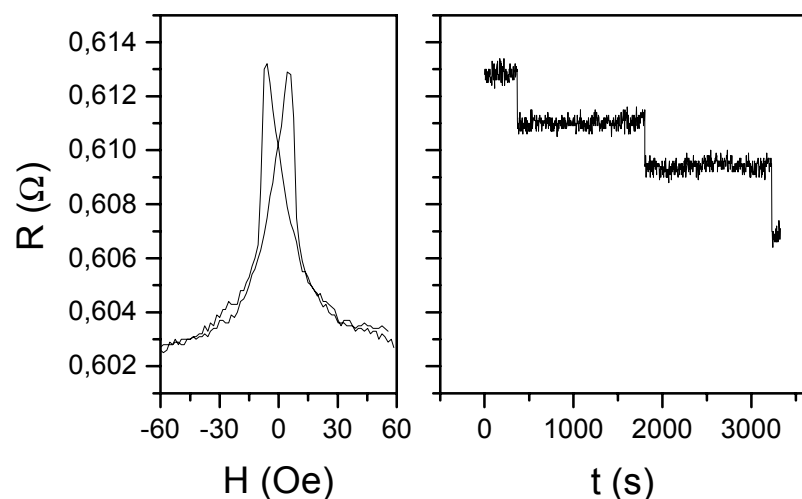
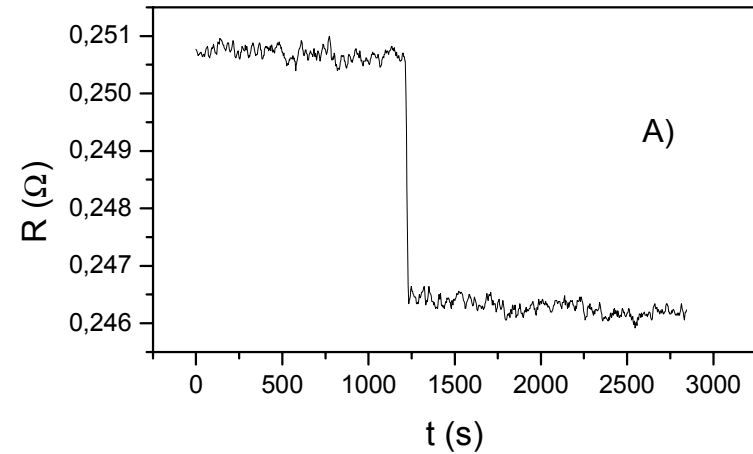


Fig 5.16, ciclo de histéresis en la medida de la MR en configuración transversal, izda. y relajación de la misma para la muestra NC8.

La multicapa NC8 exhibió un comportamiento similar al de la evolución temporal de la imanación, es decir una relajación a

saltos. Sin embargo conviene hacer una aclaración ya que, la AMR es una función par de la imanación. Por tanto la inversión completa de una capa no lleva asociada una variación en la magnetorresistencia. Los saltos que se observan son debidos a la formación de las paredes, regiones . En la Fig 5.16 muestro un ejemplo de relajación junto con un ciclo de MR que comparten el eje de ordenadas.

En el caso de la muestra NC9 se reproducen tanto el comportamiento a saltos para campos próximos al coercitivo como el decaimiento paulatino para campos menores (Fig 5.17).



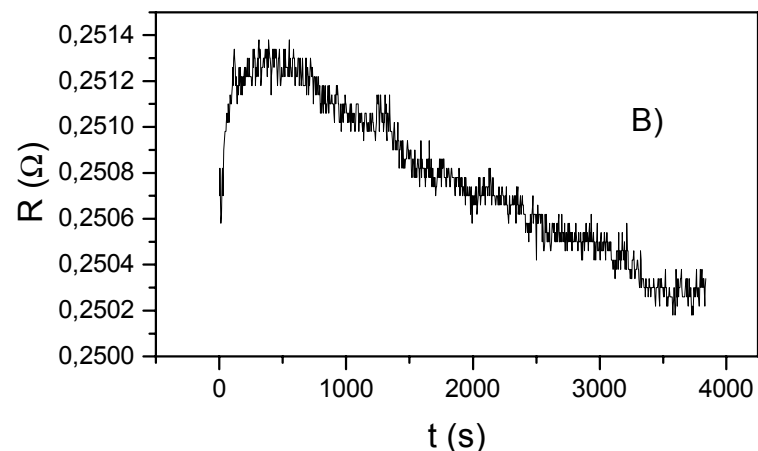


Fig 5.17, registros de relajación en la muestra NC9 para un campo aplicado de - 7,7 Oe (A) y - 7 Oe (B) según el eje fácil.

En el caso de la relajación medida a -7 Oe aparece una característica nueva ya que la relajación pasa por un máximo, lo cual es debido a que, como muestra el ciclo de AMR, un decremento de la imanación conlleva un aumento en la resistencia hasta el campo coercitivo. Posteriormente la resistencia decrece con la imanación.

5.5 CONCLUSIONES

Se ha mostrado un nuevo tipo de relajación (colectivo) caracterizado por estar formado por saltos y tiempos de espera en las multicapas crecidas a T ambiente medidas a lo largo del eje fácil. Este hecho está íntimamente relacionado con el mecanismo de desimanación observado en el capítulo 4. Además, dependiendo de la morfología de las muestras se ha visto que los saltos involucrados en la relajación pueden ser globales o parciales.

La relajación de todas las muestras según el eje difícil, sin embargo, seguía el patrón convencional del logaritmo (local).

En una muestra particular se ha hallado una transición de uno a otro tipo de comportamiento a base de incrementar el campo aplicado.

Los resultados han sido reproducidos al medir la relajación en la magnetorresistencia.

5.6 BIBLIOGRAFÍA

- [SAL 99] A. Salcedo, J.J. Freijo, J.L. Muñoz, A. Hernando, F. Cebollada, J.M. González, J. Magn. Mater. **196-197** (1999).
- [LUO 96] C.P. Luo, Z.S. Shan, y D.J. Sellmyer, J. Appl. Phys. **79** (1996).
- [MAR 97] J.L. Martínez-Albertos, R. Miranda y A. Hernando, Phys. Rev. B **55** (1997).
- [TEJ 94] J. Tejada y X.X. Zhang, J. Phys.: Condens. Matter. **6** (1994).
- [SAL 97] S. Salem-Sugui, A. Alvarenga, O.F. Schilling y S. Sengupta, Supercond. Sci. Technol. **10** (1997).
- [GON 99] J.M. González, A. Salcedo, F. Cebollada, J.J. Freijo, J.L. Muñoz y A. Hernando, Appl. Phys. Lett. **75** (1999).
- [COW 98] R.P. Cowburn, J. Ferré, S.J. Gray, y J.A.C. Bland, Phys. Rev. B **58** (1998).
- [LEE 00] W.Y. Lee, Y.B. Xu, S.M. Gardiner, J.A.C. Bland y B.C. Choi, J. Appl. Phys. **87** (2000).
- [BOZ 51] R.M. Bozorth, *Ferromagnetism*, Ed. Van Nostrand (1951).
- [AHA 60] A. Aharoni, Phys. Rev. **119** (1960).
- [CUL 72] B.D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley Publishing Company (1972).
- [HER 96] A. Hernando, I. Navarro, C. Prados, D. García, M. Vázquez y J. Alonso, Phys. Rev. B **53** (1996).

[GON 01] J.M. González, C. Prados, A. Salcedo, E. Pina, F.J. Palomares, F. Cebollada y A. Hernando, *Physica B* **299** (2001).

[GON 02] J.M. González, A. Salcedo, F.J. Palomares, F. Cebollada, C. Prados y A. Hernando, *J. Magn. Magn. Mater.* (En prensa).

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES GENERALES

La conclusión más significativa de este trabajo es la demostración de la existencia en ciertas multicapas de Co-Ni crecidas por *sputtering* de un tipo de relajación que se caracteriza por la presencia de tiempos de espera significativos (de hasta varios miles de segundos) y rápidas inversiones de la imanación. Este tipo de relajación ha sido denominada colectiva y se contrapone a los ejemplos clásicos descritos mediante variaciones exponenciales o logarítmicas en los que la inversión de la imanación es un proceso local de franqueo de barreras de energía.

Dentro de la relajación colectiva se han encontrado dos subtipos en función de la morfología de las muestras (relación de espesores de los materiales duro-blando):

- relajación capa a capa cuando el espesor de Ni es de un espesor suficiente como para albergar la inversión (y la subsiguiente formación de paredes de dominios) en su interior.

- relajación global cuando, disminuyendo el espesor de Ni, se provoca que la inversión se propague simultáneamente por toda la muestra.

En un tercer tipo de muestras se vio una transición de relajación tipo local a colectivo en función del campo externo aplicado.

Todas las muestras exhibían comportamiento local cuando la relajación se medía a lo largo del eje de difícil imanación.

Para poder establecer la correlación entre el tipo de relajación observado y la morfología y condiciones de crecimiento de las muestras fue preciso un estudio de las propiedades estructurales y químicas de las muestras destacando la observación de las multicapas en sección transversal por medio de microscopía electrónica de transmisión GIF. De aquí se sigue la influencia de las condiciones de crecimiento en la calidad de las capas.

Los estudios de los procesos de imanación llevados a cabo mediante ciclos de histéresis y observación de dominios por efecto Kerr fueron claves para determinar el mecanismo de nucleación-coalescencia-propagación que rige la imanación de las muestras. Este mecanismo es igualmente responsable de la evolución temporal del momento magnético en las medidas de relajación y permite explicar las fases de la misma: el tiempo de espera es el periodo en el que el sistema evoluciona microscópicamente formando los dominios invertidos y dejando que crezcan hasta que llega la precolación de éstos. En ese momento se dispara una pared provocando una súbita variación de momento o salto.

Las medidas de imanación a baja temperatura reflejan la aparición del fenómeno conocido como anisotropía de canje y que está asociado a la existencia de interacción entre un material ferro y otro antiferromagnético, que en mi caso se trata de óxido de cobalto en muy pequeña escala.

Por último, cabe destacar la reproducción de los resultados de relajación magnética en algunas de las muestras cuando se mide la relajación en la magnetorresistencia.